

Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1959.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici pour accéder aux tarifs et à la licence](#)

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

COMPTES RENDUS
HEBDOMADAIRES
DES SÉANCES
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

155900-59

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS
HEBDOMADAIRES
DES SÉANCES
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,
CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE
EN DATE DU 13 JUILLET 1835,
PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,
AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT QUARANTE NEUVIÈME.

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-SEPTEMBRE 1959.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE
Quai des Grands-Augustins, 55.

1959

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 JUILLET 1959.

PRÉSIDENCE DE M. É.-G. BARRILLON.

M. le **PRÉSIDENT** informe l'Académie qu'à l'occasion de la fête Nationale, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 15 juillet au lieu du lundi 13.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **JEAN LECOMTE**, élu Membre de la Section de Physique le 27 avril 1959 en remplacement de M. *Eugène Darmois*, décédé et M. **HENRI MILLoux**, élu Membre non résidant le 11 mai 1959 en remplacement de M. *Pierre Lejay*, décédé, sont introduits en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences mathématiques et physiques.

M. le Président donne lecture des Notes publiées au *Journal Officiel de la République française* annonçant que, par décrets des 10 et 17 juin 1959 leurs élections ont été approuvées; il leur remet la Médaille de Membre de l'Institut et les invite à prendre place parmi leurs Confrères.

M. le **PRÉSIDENT** signale à l'Académie la présence de M. **OTTON MARTIN NIKODYM**, Professeur de mathématiques au « Kenyon College », Ohio, États-Unis. Il lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie est informée

— des Cérémonies qui auront lieu à Munich, les 20 et 21 novembre 1959, à l'occasion du 200^e anniversaire de la fondation de la **BAYERISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN**;

— du **CONGRÈS INTERNATIONAL DE GASTRO-ENTÉROLOGIE**, 6^e réunion de l'Association des Sociétés nationales européennes et méditerranéennes de Gastro-entérologie, qui aura lieu à Leyde, Pays-Bas, du 20 au 24 avril 1960.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

par M. **SELMAN A. WAKSMAN**, un volume intitulé : *Microbiology yesterday and today*, édité à l'occasion du Symposium tenu le 5 juin 1958 à la « Rutgers University » en l'honneur du 70^e anniversaire de sa naissance, et qui contient un article dont il est l'auteur;

par M. **HENRI BESAIPIE**, un fascicule multicoté des *Travaux du Bureau géologique de Madagascar* qui contient une note dont il est l'auteur intitulée : *Contribution à l'étude des sources minérales et des eaux souterraines de Madagascar*.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1^o Une série de tirages à part des travaux de M. **JEAN PELSENEER**.

2^o Ciba Foundation Study group n^o 1 : *Pain and Itch : Nervous mechanisms*, in honour of Y. ZOTTERMAN; n^o 2 : *Steric Course of Microbiological Reactions*, in honour of V. PRELOG.

3^o *Mineral Production in New York State 1950-1956*, by TERRY W. OFFIELD. *The mineral industry of New York*, by JOSEPH KRICKICH and GERALDINE C. SLAYPOH.

4^o *Proceedings of the first Japan Congress on Testing Materials* (Tokyo, 28-29 octobre 1957).

5^o V. P. SHCHEGLOV. *L'Observatoire d'Ouloug-Beg à Samarkande*. — *L'Observatoire astronomique de Tachkent*.

6^o United States Atomic Energy Commission. *Radiations from Radioactive Atoms in frequent use*, par L. SLACK et K. WAY. — *Proceedings of the 1957 fast reactor information meeting held at Chicago, Illinois, november 20-21, 1957*. — *1959 Nuclear Data Tables*.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les éléments exceptionnels*
des fonctions analytiques. Note de M. **PAUL MONTEL.**

1. Une fonction analytique $u = f(z)$ de la variable complexe z , régulière dans un domaine, peut être envisagée à deux points de vue, soit comme établissant une correspondance entre les points u et z de deux plans complexes, soit comme définissant une courbe (Γ) dans un plan projectif rapporté à deux axes de coordonnées z et u .

Une valeur exceptionnelle est un nombre qui n'est égal à aucune des valeurs de $f(z)$ ou est égal à un nombre fini de ces valeurs. L'étude des valeurs exceptionnelles repose sur le théorème de Picard affirmant que u est une constante si elle admet dans le plan z trois valeurs exceptionnelles. On peut dire aussi que la courbe (Γ) ne rencontre aucune de trois droites parallèles à l'axe des z .

2. Il existe d'autres éléments exceptionnels que les valeurs non prises par $f(z)$. Appelons tangente à (Γ) la multiplicité définie par l'équation

$$U - f(z) - f'(z)(Z - z) = 0$$

en désignant par Z , U les coordonnées courantes et transformons par dualité le théorème de Picard. Nous sommes amené à considérer trois points alignés P_1, P_2, P_3 par lesquels ne passe aucune tangente. On obtient la proposition suivante :

Toute fonction $f(z)$ régulière dans le plan dont la tangente ne passe jamais par un de trois points alignés, ou ne passe qu'un nombre fini de fois par un de ces points, est un binôme du premier degré.

La courbe (Γ) est une droite.

Appelons *points tangentiuellement exceptionnels* les points par lesquels ne passe aucune tangente. Les fonctions $f(z)$, régulières dans un domaine (D) et admettant trois points tangentiuellement exceptionnels forment une famille normale dans ce domaine. Le cycle correspondant comprend des théorèmes qualitatifs du même type que ceux de Schottky et de Landau relatifs au cycle de Picard.

3. Le théorème précédent peut être étendu à d'autres éléments exceptionnels obtenus en remplaçant la tangente à la courbe (Γ) par un polynôme osculateur de degré supérieur à l'unité. On obtient alors le théorème suivant :

Toute fonction $f(z)$ régulière dans le plan et telle qu'aucune parabole oscu-

latrice d'ordre p ne passe par aucun de p points donnés situés sur une parabole d'ordre p est un polynôme de degré p .

Nous appelons parabole d'ordre p la courbe définie par l'équation $u = P(z)$, $P(z)$ désignant un polynôme de degré p .

On voit de même qu'il n'existe aucune fonction $f(z)$ régulière dans le plan dont la normale ne passe jamais par un de trois points alignés. La normale est définie comme la multiplicité des points (Z, U) vérifiant l'équation

$$f'(z)(U - u) + Z - z = 0.$$

4. Remplaçons la tangente par la corde qui unit deux points de (Γ) donnés par les valeurs z et $z + h$, h désignant une constante. On a alors la proposition :

Toute fonction $f(z)$ régulière dans le plan et dont aucune corde relative aux valeurs z et $z + h$ ne passe par l'un de trois points alignés est de la forme

$$f(z) = \omega(z)(z - \alpha) + \beta,$$

α et β désignant des constantes et $\omega(z)$ une fonction périodique de période h .

Si la même propriété est vérifiée pour les cordes $(z, z + h)$ et $(z, z + k)$, le rapport k/h étant imaginaire, $\omega(z)$ est doublement périodique de périodes h et k .

Si la même propriété est vérifiée pour les cordes $(z, z + h)$, $(z, z + k)$, $(z, z + l)$, h, k, l désignant des périodes indépendantes, la fonction $f(z)$ est linéaire.

5. Étant donnée une fonction $f(z, z')$ analytique de deux variables z, z' , régulière dans les plans z et z' , appelons point tangentiellement exceptionnel tout point en lequel ne passe aucun plan tangent à la surface (S)

$$u = f(z, z').$$

On peut énoncer le théorème suivant :

Toute fonction analytique et régulière de deux variables dont le plan tangent ne passe par aucun de trois points alignés est une fonction linéaire.

La surface (S) est un hyperplan, lorsqu'il existe trois points tangentiellement exceptionnels alignés.

6. Les éléments exceptionnels, de différentes natures, peuvent être associés et donnent lieu à des propositions utiles. Le théorème de Bureau-Miranda relatif aux fonctions $f(z)$, holomorphes et dépourvues de zéros dont la dérivée $f'(z)$ ne prend pas la valeur un en fournit le premier exemple. On a ici deux valeurs exceptionnelles, zéro et l'infini, et un point tangentiellement exceptionnel à l'infini.

GÉOLOGIE. — *Sur la géologie de l'extrémité orientale de la Sierra de Filabres et sur l'individualité de la série de la Sierra Nevada.* Note (*) de M^{lle} ANNE FAURE-MURET, MM. LUIS SOLÉ, JOSÉ-MARIA FONTBOTÉ et PAUL FALLOT.

Une Note antérieure ⁽¹⁾ a résumé les résultats d'observations faites en 1947, 1949, 1957 et 1958 sur la terminaison de la Sierra de Filabres à l'Ouest de la transversale d'Escullar.

Nous n'avons plus effectué de levés géologiques continus et détaillés à l'Est de cette ligne mais avons cherché, sur quelques transversales partielles, à suivre l'évolution longitudinale de ce grand pli. Diverses données nouvelles sont apparues.

La série des micaschistes sombres de la Sierra Nevada règne dans tout le Sud du massif. Elle en constitue les crêtes et les versants, sauf peut-être dans le massif du Calar Alto (2 168 m), dont nous n'avons pu atteindre le sommet mais dont le nom évoque la présence de roches calcaires.

Au bas du flanc méridional de la chaîne, on retrouve dans la série des micaschistes sombres, des intercalations gréseuses pareilles à celles d'Escullar, notamment à l'Est d'Abla et surtout au Nord de Doña Maria-Ocaña. Là des grès gris pendant à 30° au Sud forment trois bandes principales. La plus septentrionale, qui est stratigraphiquement la plus basse, admet une passée de schistes phylladiques noirs au Morron Alto.

Nous n'en avons pas suivi le prolongement vers l'Est où, soit vers Aulago, soit vers Gergal, paraissent uniquement régner les micaschistes. Ceux-ci se voient à distance dans tout le versant de la Sierra. Ils pendent généralement au Sud, mais localement — par exemple au Nord de Nacimiento — apparaissent des gauchissements et quelques replis axés Nord-Est-Sud-Ouest.

Plus à l'Est, à 24 km environ d'Escullar, dans la région de Castro de Filabres, — bourg blotti à 4 km au Sud de l'arête de la Sierra — nous avons effectué une coupe depuis le Miocène de Tabernes jusqu'au Nord de la localité, en traversant sur plus de 12 km les micaschistes sombres qui pendent régulièrement au Sud avec quelques inflexions locales au Sud-Est. La même formation s'étend au Nord jusqu'à la crête. Elle est partout identique à la série de la Sierra Nevada, mais les intercalations gréseuses y paraissent très réduites ou absentes.

Vers l'Orient, l'ensemble de l'anticlinal de la Sierra de Filabres paraît subir un net abaissement d'axe.

Reprenant (A.F.M.-P.F.) des investigations ébauchées par l'un de nous voici 30 ans, nous avons effectué une coupe 15 km à l'Est de la précédente, selon la route menant à Tahal. Celle-ci ne nous a plus guère révélé de formations attribuables à la série de la Sierra Nevada. Dès que, se dirigeant

vers le Nord, on a quitté la route de Purchena, qui est établie sur le Néogène récent transgressif, on entre dans des gneiss lités pendant assez faiblement au Sud. Ils règnent aux alentours de la Rambla del Marqués, dans l'éperon de las Hoyas et, jusqu'au Collado Garcia, qui correspond à la ligne de partage des eaux, et dont l'altitude très basse (1249 m) donne à elle seule la mesure de l'ennoyage du cœur du pli.

Ces gneiss, de par leur nature, doivent appartenir à la Mischungszone. On ne saurait pas à quoi ils sont superposés si, entre les km 15 et 16 de la route venant de Tahal, les schistes sombres de la Sierra Nevada n'apparaissent, sous eux, en une petite fenêtre anticlinale. Très bien caractérisés, ils sont séparés de la base des gneiss par une zone d'une dizaine de mètres, intensément broyée. Il est donc légitime d'admettre que les gneiss de la Mischungszone, qui règnent ici tout seuls et sans marbres, reposent comme ailleurs sur la série de la Sierra Nevada et par un contact mécanique.

Nous n'avons pas étudié le versant nord du massif, mais une coupe rapide nous a donné à penser que la Mischungszone y règne encore jusqu'à Tahal. 6 km au Nord de ce village, la route entame au flanc sud de la colline de Mael un ensemble qui, d'aspect gréseux, pourrait, avec les micaschistes qui l'encadrent, évoquer une réapparition de la série de la Sierra Nevada. Mais l'étude de ces roches y révèle des micaschistes feldspathiques, et les couches grises sont en réalité des gneiss très écrasés dont les caractères microscopiques sont ceux de la Mischungszone. 3 km plus au Nord encore, on aborde, vers le km 9,4 de la route, une première passée de marbres qui forme le Cerro del Moron (1116 m) et qui annonce les célèbres et vastes affleurements des marbres de Macael. Ceux-ci, qui furent étudiés par Zeijlmans Van Emmichoven, dès 1925 ⁽²⁾, paraissent toujours associés au même complexe. Ils n'ont fait de notre part l'objet d'aucun examen.

Cette vue cursive des parties orientales de la Sierra de Filabres nous paraît montrer que, aussi bien à l'Est qu'à l'Ouest, la Mischungszone règne, comme l'avait vu H. A. Brouwer ⁽³⁾ il y a 35 ans, tout autour du noyau des micaschistes de la Sierra Nevada.

Les problèmes pétrographiques et stratigraphiques qu'elle pose étant réservés, nous nous bornerons ici à tenter de mettre au point les connaissances que nous possédons aujourd'hui sur la série des micaschistes sombres que les hollandais ont heureusement dénommée le « noyau de la Sierra Nevada » et qui règne aussi, comme l'ont souligné des Notes précédentes ⁽⁴⁾, dans la Sierra de Filabres.

Les vastes étendues qui en sont formées et dont la monotonie rébarbative n'a jusqu'ici fait l'objet que d'observations périphériques locales, laissaient espérer que des recherches suivies y mettraient en évidence des indices stratigraphiques susceptibles de favoriser une comparaison avec quelque chose de connu. En dépit de très longs itinéraires dans leur masse

et d'investigations détaillées dans l'Occident de la Sierra de Filabres, cette attente fut déçue. Toutefois la mise en évidence de séries gréseuses très typiques, surtout groupées dans la partie moyenne de la formation, fournit un bon repère qui permet de tracer avec une précision suffisante autant de profils qu'il en faut.

Dans la Sierra Nevada et sur son prolongement jusqu'au Puerto de la Ragua, la série, visible sur une épaisseur d'au moins 5 000 m, témoigne d'un métamorphisme relativement faible — du type de la mésozone supérieure ou de l'épizone inférieure. Ses termes profonds sont invisibles. Nous n'avons pu déceler aucun niveau portant la trace de phénomènes de rétro-morphose.

Du point de vue structural, dans les tronçons étudiés — et naturellement sous réserve de ce qui peut apparaître ailleurs — il n'apparaît dans tout le massif, en dehors de quelques distorsions, aucune ligne directrice ancienne, aucun plissement notable, transversal ou oblique, aucune trace d'une orogénie hercynienne, évoquant celle qui marque si profondément par des directions armoricaines, la Sierra Morena relativement voisine et dont, si tout était autochtone, le prolongement direct devrait être inscrit dans nos massifs. Les dislocations intimes des roches à l'échelle microscopique ou à celle des plis d'allure *ptygmatic* n'ont pas été analysées. D'après les indices fournis par les plaques minces, une telle étude mérite d'être entreprise, mais rien ne permet actuellement de préjuger de ses résultats.

La Sierra de Filabres, entre son ennoyage occidental vers Charches et le méridien de Velefique, laisse apparaître la série bétique profonde sur une longueur d'environ 50 km et une largeur maximum d'une vingtaine. Elle est aussi formée par un pli de fond, orienté à peu près Est-Ouest, en coulisse par rapport à celui de la Sierra Nevada. Sa structure est moins simple et comporte quelques anticlinaux et synclinaux de détail dont certains sont un peu déversés au Sud (Piojares, Nord de El Moro) ou au Sud-Ouest (Sud de la Petronila) mais qui dans l'ensemble présentent le même allongement Est-Ouest que l'anticlinal d'ensemble. Il semble que les données fragmentaires que nous possédons sur le tronçon entre les transversales d'Escullar et le Collado Garcia permettent de généraliser cette notion.

Orientés selon les lignes directrices actuelles de la chaîne, les plis de détail de la Sierra de Filabres disparaissent sous la *Mischungszone*. Ils ont donc dû subir une notable érosion avant la mise en place de cette dernière qui les recouvre — stratigraphiquement ou tectoniquement — en discordance.

Dans le massif de la Sierra Nevada, la série de la *Mischungszone* est pareillement discordante, encore que cela ne soit que localement visible et que les pendages dus aux plissements anciens évoquent plutôt de simples gauchissements. Il convient de souligner qu'en certains points,

notamment dans la gorge du bas Rio de Trevelez, apparaissent, au contact des deux formations, des roches extrêmement écrasées, voire des mylonites, mais dont le quartz est recristallisé.

Nul indice paléontologique ne nous permet encore de préjuger de l'âge (Cambrien ? Gothlandien ? Carbonifère ?) des sédiments qui ont donné les micaschistes graphiteux de la Sierra Nevada. Nous ignorons pareillement les conditions dans lesquelles se produisit leur métamorphisme, qui offre des caractères constants dans une masse régnant d'Ouest en Est sur près de 150 km et du Nord au Sud sur plus de 40.

Si ce métamorphisme est faible et sans métagénèse apparente, la série n'en comporte pas moins les indices frappants et constants d'écrasement que révèlent, d'une part, l'étude pétrographique de certains groupes de couches, d'autre part (région de Trevelez) les plis d'allure ptygmétique, sans migmatisation, que nous avons tendu à rapporter à des glissements différentiels d'horizons. Ces caractères, qui cadreraient alors avec une série hautement disloquée, sont trop accusés pour être mis sur le compte des efforts qui ont provoqué les quelques plis subordonnés à la série de la Mischungszone, et la question se pose de savoir s'ils n'ont pas été acquis très antérieurement.

Comme on le sait depuis longtemps, l'allure actuelle de la Sierra Nevada et de celle de Filabres est due à deux plis de fond conjugués. Dans le premier de ces massifs nos profils permettent d'en estimer le rayon de courbure à une bonne vingtaine de kilomètres.

Ces grands anticlinaux ont pu s'ébaucher pendant l'orogénie alpine ou à son début. En tout cas ils furent parachevés au Néogène et depuis le Pontien par une surélévation d'au moins 1500 m en ce qui concerne la Sierra Nevada. On peut en conclure que lorsque se déplacèrent les éléments alpujarrides, le noyau cristallophyllien se trouvait surbaissé d'autant.

Il est particulièrement remarquable que les déformations subies dans la Sierra de Filabres par la série des micaschistes anciens, avant la mise en place ou la formation de la Mischungszone, présentent la même orientation que les plis de fond alpins qui ont ultérieurement affecté ces massifs.

Encore que la discordance soit mal visible dans les parties de la Sierra Nevada que nous avons parcourues, on est en droit de penser qu'il en est de même dans ce dernier chaînon.

En somme, le Bétique profond de la Sierra Nevada, partout caractérisé par sa série puissante et monotone affectée d'un métamorphisme général assez faible, n'a révélé jusqu'ici la trace d'aucune déformation orogénique notable qui soit autrement orientée que selon la direction des plissements tertiaires dits alpins.

Il ne peut encore, stratigraphiquement ou structuralement, être raccordé à rien.

Il émerge comme un corps étranger de l'ensemble des formations et des chaînes de la Méditerranée occidentale.

- (*) Séance du 22 juin 1959.
- (¹) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3655.
- (²) ZEIJLMANS VAN EMMICHOVEN (C. P. A.), *Geologische Onderzoekingen in de Sierra de los Filabres (Prov. Almeria)*, Thèse, Delft, 1925.
- (³) H. A. BROUWER, *Geologische Rundschau*, 18, 1926, p. 118-137 et 332-336.
- (⁴) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3247 et 3375.

(Service géologique du Maroc, Rabat,
Laboratoire de géologie, Université de Barcelone,
Laboratoire de géologie, Université de Grenade,
Laboratoire de géologie, Collège de France, Paris.)

CANCÉROLOGIE. — *Le benzopyrène en présence d'un polyéthylène-glycol n'altère pas les terminaisons nerveuses histaminiques.* Note (*) de M. CHRISTIAN CHAMPY et Mlle SIMONE HATEM.

D'importants travaux ont établi que les corps cancérogènes administrés en solution dans les polyéthylènes-glycols ne donnent plus de cancers, tandis qu'en solution dans les Tweens leur activité est accrue [(1) à (4)]. L'un de nous a montré que les polyéthylènes-glycols empêchent la fixation de la substance cancérogène par l'histamine tandis que les Tweens (5) intensifient cette réaction (6). Ce résultat, confirmant le rôle du blocage de l'histamine dans la cancérogenèse, était établi *in vitro*; il appelait une vérification *in vivo*.



Nous avons montré que les corps cancérogènes placés à la surface d'un organe riche en nerfs histaminiques font disparaître la réaction microchimique de l'histamine sur une certaine profondeur en 48 h (7), (8), (9). Nous étudions aujourd'hui l'action comparée d'un Tween et d'un polyéthylène-glycol sur cette même réaction.

L'expérience est faite sur la sous-maxillaire de rat comme précédemment en appliquant à droite le benzopyrène mêlé au Tween 80, à gauche le benzopyrène mêlé au polyéthylène-glycol 400, toutes proportions égales. A droite, on observe la disparition des nerfs : le benzopyrène a bien fixé l'histamine. A gauche, les nerfs sont parfaitement colorés, leurs plus fines terminaisons et les plus superficielles apparaissent : le polyéthylène-glycol a bien protégé l'histamine contre l'action d'une substance active. Nous donnons une figure de nerfs très superficiels entourant les vaisseaux de la capsule d'une sous-maxillaire ainsi traitée, nerfs colorés jusque dans leurs ramifications extrêmes malgré leur contact certain avec le mélange essayé.

La réaction de l'histamine au nitrite mercurieux paraît extrêmement sûre (10). Au début, nous avons été surpris d'observer que les nerfs ainsi colorés étaient surtout des nerfs sympathiques très divers, ce qui ne coïn-

cidait pas toujours avec toutes les notions des physiologistes sur l'histamine intermédiaire chimique des nerfs. Depuis, en dépouillant les travaux sur la formation de l'histamine par l'histidine-décarboxylase, travaux qui établissent la présence de cet enzyme dans diverses parties du système nerveux, nous avons été frappés de la coïncidence très exacte de leurs données avec les résultats microchimiques obtenus sur les nerfs histaminiques : prépondérance de cette enzyme dans le sympathique adrénalinergique dans quelques nerfs sensitifs et présence en faible quantité dans certains centres nerveux [(11) à (19)].

Ces confirmations indirectes affirment la valeur de la méthode et, de ce fait, la relation établie entre l'histamine et le mécanisme de la cancérisation.

(*) Séance du 29 juin 1959.

- (1) K. SETALA, P. HOLSTI et S. LUNDBOM, *Acta Un. Int. Canc.*, 13, 1957, p. 280.
- (2) E. B. RISKÅ, *Acta Pathologica et Microbiologica Scandinavica*, suppl. 114, 1956.
- (3) F. BIELCHOWSKI et D. LINDSAY, 34th *Rep. Brit. Emp. Canc. Comp.*, 1956, p. 370.
- (4) I. BERENBLUM et N. HARAN, *Canc. Res.*, 15, 1955, p. 510.
- (5) Les Tweens sont des esters d'acide gras et d'anhydride de sorbitol condensés sur une chaîne d'oxyde d'éthylène. Le nombre désigne l'acide gras ayant servi à l'estérification. Ainsi, Tween 20 : acide laurique; Tween 80 : acide oléique, etc.
- (6) S. HATEM, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1056.
- (7) C. CHAMPY et S. HATEM, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 859.
- (8) C. CHAMPY et S. HATEM, *Chimia*, 13, fasc. 5, 1959, p. 161.
- (9) C. CHAMPY et S. HATEM, *C. R. Soc. Biol.*, 152, n° 11, 1958, p. 1442.
- (10) S. HATEM, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2354.
- (11) L. G. ABOOD et R. W. GERARD, *J. Cell. a Comp. Physiol.*, 43, 1954, p. 379.
- (12) W. BLOCH, H. PINOSCH, *Bioch. Z.*, 1936, p. 288-292.
- (13) U. S. V. EULER, *Ciba Foundation Symposium on histamine*, London, 1956, p. 235; U. TRENDELENBURG, *ibid.*, p. 278; E. WERLE, *ibid.*, p. 264.
- (14) P. HOLTZ et R. HEISE, *Arch. f. exp. Pathol. and Pharmacol.*, 186, 1937, p. 377.
- (15) P. HOLTZ et E. WESTERMANN, *Die Naturwissen.*, 43, 1956, p. 37.
- (16) H. KWIATOWSKI, *J. Physiol.*, 102, 1943, p. 32.
- (17) T. NAITO et K. KURIKI, *Arch. f. exp. Pathol. Pharmacol.*, 232, 1958, p. 481.
- (18) R. W. SCHAYER, *J. Biol. Chem.*, 109, 1952, p. 245.
- (19) H. T. GRAHAM, T. W. HANNEGAN et C. M. NOURSE, *Biochimica et Biophysica Acta*, 20, 1956, p. 243.

TOXICOLOGIE. — *Sur les mécanismes de l'action nocive de la silice. Rôle de la phagocytose.* Note (*) de MM. ALBERT POLICARD, ANDRÉ COLLET et LOUIS REY (¹).

Seules, les particules de silice amenées par phagocytose au contact du protoplasma provoquent des troubles de celui-ci. Les particules se trouvant seulement dans le milieu intercellulaire ne montrent pas d'action nocive.

Quand une cellule a absorbé par phagocytose des particules de silice et quand celles-ci se trouvent en contact direct avec le cytoplasma, celui-ci subit des modifications incontestables. Celles-ci sont visibles par leurs effets morphologiques et par leurs effets sur les mouvements internes et les déplacements de la cellule. Le fait n'est plus discuté aujourd'hui. Seuls demeurent en litige, d'une part les rapports existant entre ces altérations pathologiques et certaines caractéristiques des particules, en particulier leur état cristallisé ou non et, d'autre part, les mécanismes de ces altérations cytoplasmiques. Proviennent-elles de l'action de l'acide silicique oligomère libéré au niveau de la surface des particules, ou de l'adsorption suivie de la dénaturation du cytoplasma à leur contact ? Ces points n'ont pu encore être précisés d'une façon indiscutable.

Si l'action nocive de la silice est liée à sa solubilité et à la fourniture d'un oligomère silicique diffusant dans le milieu ambiant à partir de la particule, on doit observer des altérations cellulaires sous l'influence de particules se trouvant dans le milieu au voisinage de la cellule et non seulement dans son intérieur.

C'est le problème étudié ici. Il se résume en cette question : Des cellules incapables de phagocytose se trouvant dans un milieu physiologique, mais renfermant des particules de silice, présentent-elles des troubles analogues à ceux montrés par des cellules ayant absorbé par phagocytose des particules siliceuses identiques ?

Dans le but de résoudre ce problème, nous avons cultivé des cellules embryonnaires de myocarde de poulet, d'une part, dans un milieu physiologique standard et, d'autre part, dans le même milieu mais additionné, soit de particules de quartz de moins de $3\ \mu$, soit de silice amorphe en particules inframicroscopiques de 300 à 500 Å. Des expériences antérieures avaient appris la nocivité marquée de ces deux variétés de particules siliceuses pour les cellules (histiocytes) qui les avaient phagocytées.

Les observations des cultures témoins et des cultures en milieu siliceux étaient faites par microcinématographie en contraste de phase après 24 et 48 h de culture à 37°. Les cellules provenaient d'une souche entretenue au laboratoire de l'un de nous (L. R.). Utilisées pour des recherches sur l'action du froid et de la lyophilisation, leur comportement en culture était parfaitement connu. Les critères fondamentaux suivants ont été envisagés :

aspect général de la culture, caractères du glissement et de l'extension des cellules, fréquence et caractères des mitoses.

Dans tous les essais pratiqués aucune différence n'est apparue entre les cultures témoins en milieu normal et les cultures dans le même milieu additionné de silice, aussi bien quartz que silice amorphe en particules inframicroscopiques.

Une conclusion paraît pouvoir être tirée de ces constatations. Pour avoir une action nocive sur la cellule, les particules de silice, qu'elle soit cristallisée ou amorphe, doivent se trouver en contact direct et immédiat avec le cytoplasma. La présence dans le milieu intercellulaire de particules, cependant susceptibles de fournir des produits de dissolution, n'est pas une condition suffisante pour altérer sensiblement la cellule, au moins dans les conditions de nos expériences.

Ainsi, en ce qui concerne leurs réactions vis-à-vis de la cellule, une distinction doit donc être faite entre les cellules qui phagocytent les particules et celles qui ne les phagocytent pas. Dans l'action de ces particules sur les cellules, la phagocytose, loin de représenter une réaction de défense comme on l'admet souvent, constitue en fait une condition défavorable. Elle supprime le rôle de barrière joué par la membrane plasmique cellulaire, vis-à-vis de la pénétration des substances dissoutes — acide silicique oligomère probablement —, fournies certainement par les particules de silice.

A un autre point de vue, ces observations montrent que le rôle de la solubilité de la silice n'a peut-être pas l'importance si exclusive qu'on lui a parfois attribué. Plus précisément, son intervention paraît localisée surtout à une condition très spéciale, la présence des particules de silice au contact immédiat du cytoplasma et de ses structures. Si les particules sont extracellulaires, la solubilité ne semble plus intervenir.

Ces résultats conduisent à considérer l'existence de deux types de réaction cellulaire vis-à-vis de particules de silice, celui des cellules capables de les phagocyter et celui des cellules incapables de le faire.

Ces points mériteraient certainement d'être considérés dans les études sur la pathogénie de la silicose.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(¹) Avec la collaboration technique d'Yvonne Destobbeleire et de Monique Dubosq-Capitrel.

(Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France,
Paris et Verneuil-en-Halatte, Oise, et Institut International du Froid,
École Normale Supérieure, Paris.)

TOXICOLOGIE. — *Mobilisation de l'arsenic fixé sous l'effet de doses infinitésimales et variations de l'indice chronologique vestibulaire.* Note (*) de MM. **GEORGES MOURQUAND**, **ANDRÉ CIER**, **JEAN BOIRON**, **M^{me} VIOLETTE EDEL** et **M^{lle} RENÉE CHIGHIZOLA**.

L'indice chronologique vestibulaire permet de suivre fidèlement l'imprégnation arsenicale consécutive à une injection sub-toxique d'arséniate de sodium. Plusieurs semaines après sa fixation dans l'organisme l'arsenic peut être mobilisé par des doses infinitésimales de cet élément qui provoquent une nouvelle élimination du toxique et un retour prématuré à un indice chronaxique normal.

Des recherches antérieures ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾ nous ont montré que l'arsenic, sous la forme d'anhydride arsénieux ou d'arséniate de sodium, est un élévateur de l'indice chronologique vestibulaire (C. V. de Georges Bourguignon), au moins aussi puissant que d'autres toxiques minéraux ou organiques tels que le plomb, l'oxyde de carbone ou le benzol.

Chez l'enfant comme chez l'animal, notamment le Pigeon, cette action peut s'observer à des doses très inférieures au seuil de toxicité de l'élément et qui ne provoquent aucune manifestation clinique ou perte de poids. Le retour à un indice chronaxique normal (10 à 12 σ) s'avère néanmoins très lent dans tous les cas — plus de trois mois après la suppression de l'arsenic médicamenteux — et l'on peut se demander si cette durée ne signe pas la longue persistance de l'imprégnation arsenicale dans l'organisme.

On sait, en effet, qu'à des concentrations sub-toxiques, l'arsenic minéral s'élimine d'une façon précoce par les urines où il est aisément décelable durant 4 à 6 jours, mais que cette élimination représente seulement 35 % environ de la dose administrée. La quantité fixée (65 %), qu'on peut retrouver en partie dans le foie et les tissus spongieux des os, ne s'élimine alors que très lentement par les phanères.

Lapp et ses collaborateurs ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾ ont signalé récemment que le toxique fixé dans l'organisme, chez le Cobaye, ne l'était que d'une manière semblable, et pouvait être mobilisé par l'injection de doses infinitésimales; plusieurs semaines après l'injection initiale, l'arsenic peut réapparaître ainsi dans les urines à des concentrations relativement élevées et sans rapport aucun avec la quantité d'arsenic apportée par la seconde série d'injections.

Il ne nous a pas paru dénué d'intérêt de reprendre ces essais chez le Pigeon et d'étudier comment variait l'indice chronologique vestibulaire chez cet animal à la suite d'une seule injection « stock » d'arsenic, puis au cours de la mobilisation arsenicale provoquée par des doses infinitésimales.

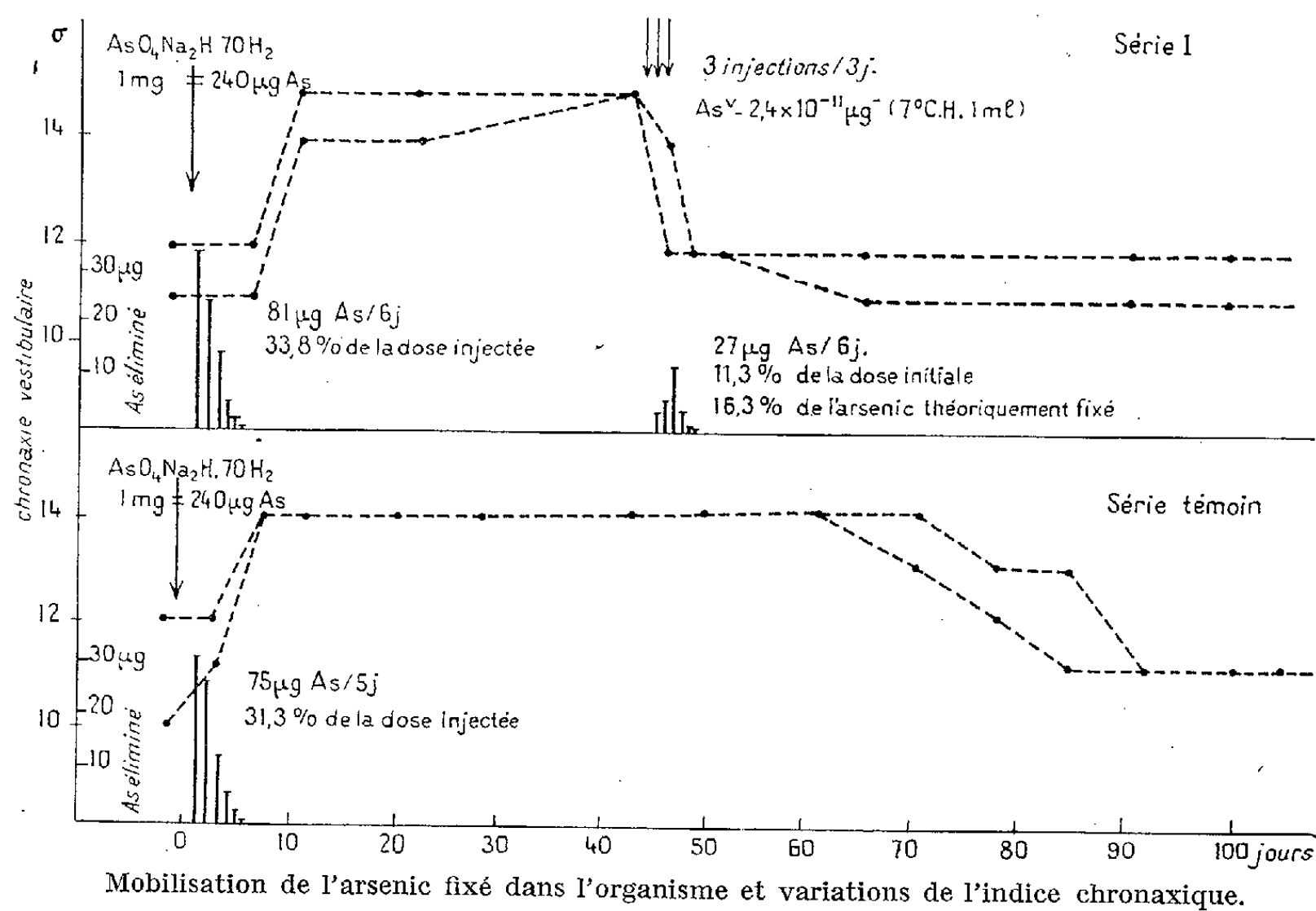
Le protocole expérimental est le suivant :

Les animaux, répartis en séries aussi homogènes que possible (poids, âge) reçoivent une première injection intra-musculaire d'arséniate de

sodium (1 mg d'arséniate de sodium heptahydraté, soit en arsenic 240 μg par pigeon de 400 g et 600 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

Six semaines après, on administre pendant 3 jours consécutifs une injection intra-musculaire d'arséniate de sodium à une concentration infinitésimale ($2,4 \cdot 10^{-11}$ μg par millilitre d'arsenic, taux correspondant à la 7^e dilution centésimale hannémannienne d'une solution d'arséniate de sodium au millième).

Une série témoin est constituée par des pigeons ne recevant que l'injection « stock » initiale.



L'élimination arsenicale a été suivie par le dosage de cet élément dans la totalité des excréta recueillis quotidiennement.

La technique utilisée est celle de Cribier ⁽⁶⁾ modifiée par R. Fabre ⁽⁷⁾. Sa sensibilité permet de doser le microgramme d'arsenic dans la prise d'essai après minéralisation.

La chronaxie vestibulaire a été déterminée avant la première injection et à intervalles réguliers au cours des trois mois de cette expérimentation afin de déceler toutes les variations significatives de cet indice.

Les résultats obtenus sont réunis, sous forme de graphiques, dans la figure.

L'élimination arsenicale consécutive à l'injection intra-musculaire d'arséniate de sodium représente de 31 à 34 % de la dose administrée chez le Pigeon; elle est *apparemment* terminée au-delà du 5^e ou du 6^e jour.

La chronaxie vestibulaire s'élève brusquement de 2 à 3 σ , en général après le 5^e jour, et elle se maintient à ce niveau au moins pendant 60 jours

(série témoin) avant de redescendre lentement à sa valeur initiale, plus de 90 jours après l'injection d'arséniate de sodium.

Des doses infinitésimales d'arsenic, également administrées sous la forme d'arséniate de sodium en injections intra-musculaires, ont pour effet de faire réapparaître l'arsenic dans les excréta.

Cette nouvelle élimination arsenicale est importante; elle est comprise entre 13 et 17,5 % de l'arsenic théoriquement fixé et représente $3,7 \cdot 10^{11}$ fois les quantités d'arsenic apportées par les dernières injections.

On observe simultanément une chute de l'indice chronologique vestibulaire; son retour à la normale est réalisé dans les 5 jours, il paraît définitif (série I).

Confirmant les recherches antérieures, ces résultats montrent que les variations de l'indice chronaxique suivent fidèlement la fixation de l'arsenic dans l'organisme et sa mobilisation par des doses infinitésimales de toxique.

L'emploi de radioéléments et l'étude de leur localisation permettront sans doute de préciser les mécanismes qui relient les deux phénomènes observés.

(*) Séance du 22 juin 1959.

(¹) G. MOURIQUAND, J. BOURRET, V. EDEL et R. CHIGHIZOLA, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 692.

(²) G. MOURIQUAND, J. BOURRET, V. EDEL et R. CHIGHIZOLA, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 335.

(³) G. MOURIQUAND, J. BOURRET, V. EDEL et R. CHIGHIZOLA, *Presse Médicale*, 62, 1954, p. 1143.

(⁴) C. LAPP, L. WURMSER et J. NEY, *Thérapie*, 10, 1955, p. 625.

(⁵) C. LAPP, L. WURMSER et J. KRAUTELE, *Thérapie*, 13, 1958, p. 438.

(⁶) J. CRIBIER, *J. Pharm. et Chim.*, 24, 1921, p. 241.

(⁷) R. FABRE, in *Fiches Techniques* de P. FLEURY, Vega, Paris, 1955.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le théorème de Hermite et Poulain.*
 Note (*) de M. NIKOLA OBRECHKOFF, présentée par M. Maurice Fréchet.

Dans cette Note nous démontrons un complément essentiel du théorème classique de Hermite et Poulain et quelques conséquences.

1. Soit

$$(1) \quad f(x) = a_0 + a_1 x + \dots + a_n x^n = 0, \quad a_n \neq 0,$$

une équation avec des racines réelles et soit $g(x)$ un polynôme réel, les arguments des zéros duquel satisfont à l'inégalité

$$(2) \quad |\sin \varphi| \leq \frac{1}{\sqrt{n}}.$$

Alors l'équation

$$(3) \quad g(D)f(x) = 0$$

a seulement des racines réelles. Si dans (2) on a le signe d'inégalité, chaque racine multiple de (3) est aussi une racine multiple de (1).

L'inégalité est précise.

La démonstration est basée sur la proposition nouvelle :

2. Supposons que l'équation (1) a seulement des racines réelles et que φ est un angle arbitraire satisfaisant à la condition (2). Si ρ est un nombre positif arbitraire, l'équation

$$(4) \quad f(x) - 2\rho \cos \varphi f'(x) + \rho^2 f''(x) = 0$$

a seulement des racines réelles. Dans le cas où dans (2) on a le signe d'inégalité, chaque racine multiple de (4) est aussi une racine multiple de (1).

Pour la démonstration, on considère d'abord le cas où les racines de (1), sont simples. Pour $\varphi = 0$ d'après le théorème de Hermite et Poulain, l'équation (4) aura seulement des racines réelles et simples. Sans diminuer la généralité, on peut se borner à φ positif. Lorsque φ croît, aucune racine réelle de (4) ne peut devenir imaginaire sans que deux au moins racines ne deviennent pas égales. Pour la plus petite valeur φ_0 critique dans ce sens de φ on démontre l'inégalité

$$\cos^2 \varphi_0 < 1 - \frac{1}{n}.$$

Cette démonstration est basée sur l'inégalité nouvelle

$$2(n-1) \sum x_i^2 \left(2 \sum x_i^2 x_j^2 + \sum x_i^2 x_j x_k \right) - n \left(\sum x_i^2 x_j \right)^2 \geq 0,$$

où x_1, x_2, \dots, x_n sont des nombres réels et les sommes sont des fonctions symétriques simples.

Dans le cas où $g(x) = x^n$ on obtient un résultat, généralisant le théorème de Laguerre :

3. Si les arguments des zéros du polynôme réel $a_0 + a_1 x + \dots + a_n x^n$ satisfont à l'inégalité (2) le polynôme $a_0 + (a_1/1!)x + \dots + (a_n/n!)x^n$ a tous ses zéros réels.

En se servant avec les théorèmes 1 et 3 on peut généraliser les théorèmes bien connus de I. Schur et Malo sous la forme suivante :

4. Supposons que le polynôme

$$(5) \quad a_0 + a_1 x + \dots + a_m x^m, \quad a_m \neq 0,$$

a tous ses zéros réels et que les arguments des zéros du polynôme réel

$$(6) \quad b_0 + b_1 x + \dots + b_n x^n,$$

satisfont tous à l'inégalité $-\alpha \leq \varphi \leq \alpha$ ou à $\pi - \alpha \leq \varphi \leq \pi + \alpha$, l'angle $\alpha > 0$ étant déterminé par $\sin \alpha = 1/\sqrt{m}$. Alors le polynôme

$$a_0 b_0 + 1! a_1 b_1 x + \dots + k! a_k b_k x^k, \quad k = \min(m, n),$$

a seulement des zéros réels.

5. Supposons que les arguments des zéros du polynôme réel (5) satisfont à l'inégalité $|\sin \varphi| \leq 1/\sqrt{m}$ et que les arguments des zéros du polynôme réel (6) satisfont tous ou à l'inégalité $-\alpha \leq \varphi \leq \alpha$, ou à $\pi - \alpha \leq \varphi \leq \pi + \alpha$, l'angle $\alpha > 0$ étant déterminé par $\sin \alpha = 1/\sqrt{m}$. Alors le polynôme

$$a_0 b_0 + a_1 b_1 x + \dots + a_k b_k x^k, \quad k = \min(n, m)$$

a seulement des zéros réels.

(*) Séance du 22 juin 1959.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les équations fonctionnelles de la loi d'associativité ternaire.* Note de M. **ANDRÉ-PAUL GUINAND**, présentée par M. Paul Montel.

On dit qu'une opération binaire $x \circ y$ est associative lorsque

$$(1) \quad x \circ (y \circ z) = (x \circ y) \circ z$$

pour tout x, y et z du système considéré. Si les x, y et z sont des nombres réels, on peut représenter l'équation (1) sous forme de l'équation fonctionnelle

$$(2) \quad f\{x, f(y, z)\} = f\{f(x, y), z\}.$$

Plusieurs auteurs ⁽¹⁾ ont considéré cette équation. Les solutions trouvées comprennent d'une part des solutions dégénérées

$$\begin{aligned} f(x, y) &= k & (k \text{ constant}), \\ f(x, y) &= x, \\ f(x, y) &= y, \end{aligned}$$

et, d'autre part, la solution générale

$$f(x, y) = \varphi^{-1}\{\varphi(x)\varphi(y)\},$$

où $\varphi(x)$ est une fonction univalente quelconque, possédant une fonction inverse univalente ⁽²⁾ $\varphi^{-1}(x)$. En d'autres termes, les seules opérations binaires non dégénérées sur les nombres réels qui remplissent les conditions des auteurs cités sont des opérations isomorphes à la multiplication.

Considérons maintenant les opérations ternaires $f(x, y, z)$ sur les nombres réels. Nous appellerons une telle opération « partiellement associative » si

$$(3) \quad f\{f(a, b, c), d, e\} = f\{a, b, f(c, d, e)\}$$

pour tous les nombres réels a, b, c, d, e . Nous appellerons l'opération « complètement associative » si

$$(4) \quad f\{f(a, b, c), d, e\} = f\{a, f(b, c, d), e\} = f\{a, b, f(c, d, e)\}$$

pour tous les nombres réels a, b, c, d, e .

On peut résoudre ces équations par des méthodes semblables à celles de M. Hosszù et de M. Kuwagaki. On trouve les solutions suivantes.

1. *Associativité partielle.* — L'équation (3) admet les solutions dégénérées

$$(5) \quad f(x, y, z) = k, \quad (k \text{ constant}),$$

$$(6) \quad f(x, y, z) = x,$$

$$(7) \quad f(x, y, z) = z,$$

$$(8) \quad f(x, y, z) = \varphi^{-1}\{\varphi(x)\varphi(z)\},$$

et aussi la solution générale

$$f(x, y, z) = \varphi^{-1} \{ \varphi(x) \psi(y) \varphi(z) \},$$

où $\psi(y)$ est une fonction univalente quelconque de y .

2. *Associativité complète.* — Les équations (4) admettent les mêmes solutions dégénérées (5), (6) et (7), mais (8) ne satisfait pas aux équations (4). Pour les équations (4) il existe trois formes distinctes de solution générale

$$(9) \quad f(x, y, z) = \varphi^{-1} \{ \varphi(x) \varphi(y) \varphi(z) \},$$

$$(10) \quad f(x, y, z) = \varphi^{-1} \left\{ \frac{\varphi(x) \varphi(z)}{\varphi(y)} \right\},$$

$$(11) \quad f(x, y, z) = \varphi^{-1} \left\{ - \frac{\varphi(x) \varphi(z)}{\varphi(y)} \right\}.$$

On peut vérifier directement que ces fonctions satisfont aux équations indiquées. Par exemple, si l'on substitue la solution (10) dans les équations (4), on trouve que chaque terme est égal à

$$\varphi^{-1} \left\{ \frac{\varphi(a) \varphi(c) \varphi(e)}{\varphi(b) \varphi(d)} \right\}.$$

Il faut bien remarquer que les solutions (9), (10) et (11) sont vraiment distinctes. Par exemple, s'il y avait une fonction univalente $\chi(x)$ ayant un inverse univalent $\chi^{-1}(x)$ pour laquelle

$$\varphi^{-1} \left\{ - \frac{\varphi(x) \varphi(z)}{\varphi(y)} \right\} = \chi^{-1} \left\{ \frac{\chi(x) \chi(z)}{\chi(y)} \right\},$$

on pourrait choisir $y = z$ et l'on aurait

$$\varphi^{-1} \{ - \varphi(x) \} = \chi^{-1} \{ (x) \} = x,$$

et ainsi $-\varphi(x) = \varphi(x) = 0$ pour tout x , ce qui est contraire à l'hypothèse que $\varphi(x)$ a un inverse univalent. Les solutions (10) et (11) sont donc distinctes.

(¹) J. ACZÉL, *Bull. Soc. math. Fr.*, 76, 1948, p. 59-64; *Mat. Lapok*, 2, 1951, p. 99-117; *Publ. Math. Debrecen*, 3, 1953, p. 119-132; M. HOSSZU, *Publ. Math. Debrecen*, 3, 1954, p. 205-214 et 4, 1956, p. 459-464; A. KUWAGAKI, *Mem. Coll. Sc. Univ. Kyoto*, série A (Math.), 27, 1953, p. 225-234.

(²) Dans ce qui suit $\varphi(x)$, est toujours une telle fonction.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la représentation d'une fonction arbitraire par des fonctions jouissant de la propriété de Darboux.* Note de M. SOLOMON MARCUS, présentée par M. Paul Montel.

On donne certains théorèmes de représentation d'une fonction arbitraire comme somme, produit ou limite de fonctions jouissant de la propriété de Darboux.

En 1927, A. Lindenbaum a énoncé — sans démonstration — une propriété surprenante, appartenant à chaque fonction réelle d'une variable réelle : étant donnée une fonction réelle f définie sur $(-\infty, \infty)$, il existe deux fonctions réelles f_1 et f_2 , définies et jouissant de la propriété de Darboux sur $(-\infty, \infty)$, telles que $f = f_1 + f_2$ ⁽¹⁾.

C'est W. Sierpiński qui, le premier, a publié une démonstration du théorème énoncé par Lindenbaum. En outre, W. Sierpiński a établi le résultat suivant ^{(2), (3)} :

Toute fonction réelle f définie dans l'espace Z métrique connexe séparable est la somme de deux fonctions et la limite d'une suite convergente de fonctions dont chacune transforme tout ensemble connexe, fermé, contenant plus d'un point et contenu dans Z , dans l'ensemble de tous les nombres réels.

Nous nous sommes proposé de dégager ce qu'il y a de topologique dans les résultats ci-dessus. La réponse, peut-être inattendue, est qu'il n'y en ont rien.

Désignons par a un nombre cardinal transfini quelconque; par X , un ensemble amorphe de cardinal $\geq a$; par \mathcal{F} , une famille de cardinal a d'ensembles de cardinal a et contenus dans X .

THÉORÈME 1. — *Si Y est un groupe additif de cardinal a et p , un entier > 1 , chaque fonction f définie sur X et ayant ses valeurs dans Y , est une somme de p fonctions dont chacune transforme tout ensemble $E \in \mathcal{F}$ dans l'espace Y tout entier.*

COROLLAIRE 1. — *Si p est un entier > 1 , alors toute fonction réelle f définie dans R^n est une somme de p fonctions dont chacune transforme tout ensemble parfait de R^n dans l'ensemble de tous les nombres réels.*

COROLLAIRE 2 [Amélioration du théorème de W. Sierpiński de ⁽²⁾]. — *Si p est un entier > 1 , toute fonction réelle définie dans un espace Z métrique connexe séparable est une somme de p fonctions dont chacune transforme tout ensemble connexe, fermé, contenant plus d'un point et contenu dans Z , dans l'ensemble de tous les nombres réels.*

THÉORÈME 2. — *Si Y est un corps de cardinal a , chaque fonction f définie sur X et ayant ses valeurs dans Y est le produit de deux fonctions ψ_1 et ψ_2 telles que, pour tout ensemble $E \in \mathcal{F}$, on ait $\psi_1(E) \supseteq (Y - \{0\}) \subseteq \psi_2(E)$.*

COROLLAIRE. — *Si f est une fonction réelle définie dans R^n , $|f|$ est le*

produit de deux fonctions dont chacune prend sur tout ensemble parfait $P \subset \mathbb{R}^n$ toute valeur strictement comprise entre les bornes de f sur P .

Remarque. — Il existe une fonction réelle f d'une variable réelle qui n'est pas le produit de deux fonctions jouissant de la propriété de Darboux.

THÉORÈME 3. — *Si Y est un ensemble de cardinal a et si f est une fonction définie sur X et ayant ses valeurs dans Y , il existe une suite $\{f_n\}$ ($1 \leq n < \infty$) de fonctions dont chacune transforme tout ensemble $E \in \mathcal{F}$ dans l'ensemble Y tout entier et jouissant de la propriété suivante : pour tout $x \in X$ il y a un entier positif p_x tel que $f_n(x) = f(x)$ quel que soit $n \neq p_x$.*

COROLLAIRE 1. — *Toute fonction réelle, définie dans \mathbb{R}^n , est la limite d'une suite convergente de fonctions dont chacune transforme tout ensemble parfait de \mathbb{R}^n dans l'ensemble de tous les nombres réels.*

COROLLAIRE 2 [Théorème de W. Sierpiński ⁽¹⁾]. — *Toute fonction réelle définie dans un espace Z métrique connexe séparable est la limite d'une suite de fonctions dont chacune transforme tout ensemble connexe, fermé, contenant plus d'un point et contenu dans Z , dans l'ensemble de tous les nombres réels.*

Pour démontrer les théorèmes ci-dessus, on doit établir d'abord certaines décompositions de X qui concernent la famille \mathcal{F} . On définit ainsi une certaine organisation d'un sous-ensemble de l'ensemble des parties de X , organisation autre que la topologie, et c'est justement la possibilité d'une telle organisation qui constitue l'objet des théorèmes de Sierpinski, dépourvus de tout élément accessoire.

(1) A. LINDENBAUM, *Ann. Soc. Pol. Math.*, 6, 1927, p. 129.

(2) W. SIERPIŃSKI, *Le Matematiche*, Catania, 8, fasc. 2, 1953, p. 43-48.

(3) W. SIERPIŃSKI, *Le Matematiche*, Catania, 8, fasc. 2, 1953, p. 73-78.

STATISTIQUE PHYSIQUE. — *Densité de probabilité. Positivité et ordre.*

Note (*) de M. **FÉLIX BERTAUT**, transmise par M. Louis Néel.

La densité de probabilité ou densité spectrale peut s'écrire sous une forme positive partout, même si son développement est limité. Elle peut être ordonnée sous certaines conditions en ordre de grandeur et en degré polynomial.

Soit $E(x_1, \dots, x_t)$ ⁽¹⁾ une fonction aléatoire et normalisée, dépendant de t variables indépendantes x_j par l'intermédiaire de fonctions $G(x_j)$ ($j=1, \dots, t$), aléatoires et normalisées. Soient $\mu'_q = \langle G(x)^q \rangle$ et $\mu_q = \langle E^q \rangle$ les moments d'ordre q de $G(x)$ et de $E(x_1, \dots, x_t)$ respectivement. Par définition $\mu'_1 = \mu_1 = 0$; $\mu'_2 = \mu_2 = 1$. Sous réserve de conditions d'existence, les cumulants k_p (ou semi-invariants de Thiele) sont définis par (2) d'où l'on déduit (3) ⁽¹⁾. On a des relations analogues à (2)-(3) entre grandeurs primées $C'(\nu)$, k'_p et μ'_p , correspondant à $G(x)$. Avec l'abréviation (4) on déduit de (2) la relation (5) ⁽²⁾.

$$(1) \quad E(x_1, \dots, x_t) = \sum_{j=1}^t \frac{G(x_j)}{\sqrt{t}};$$

$$(2) \quad \exp\left(\sum_p \frac{\nu^p}{p!} k_p\right) = \sum_p \frac{\nu^p}{p!} \mu_p = C(\nu);$$

$$(3) \quad k_1 = \mu_1, \quad k_2 = \mu_2 - \mu_1^2, \quad k_3 = \mu_3 - 3\mu_2\mu_1 + 2\mu_1^3, \quad \dots;$$

$$(4) \quad \varepsilon = t^{-\frac{1}{2}};$$

$$(5) \quad k_p = \varepsilon^{p-2} k'_p.$$

Si $k'_p/p!$ varie lentement avec p et si ε est assez petit, $k_p/p!$ sera de l'ordre de grandeur de ε^{p-2} [noté $k^p/p! = O(\varepsilon^{p-2})$]. C'est ce que nous supposons par la suite. Posant $\nu = iu$, $C(u)$ (2) est la fonction caractéristique que nous développons sous la forme ordonnée (6). Si $P(A) dA$ est la probabilité pour que $E(x_1, \dots, x_t)$ soit compris entre les valeurs A et $A + dA$, la densité de probabilité $P(A)$ est donnée par la série bien connue de Charlier-Gram-Edgeworth (7) ⁽¹⁾ où S est donnée par (8). Notons le remplacement symbolique de ν^q dans (6) par $H_q(A)$, polynôme d'Hermite d'ordre q , dans (8).

$$(6) \quad C(u) = \exp -\frac{1}{2} u^2 \left(1 + \frac{k_3}{3!} \nu^3 + \frac{1}{2!} \left(\frac{k_3}{3!} \right)^2 \nu^6 + \frac{k_4}{4!} \nu^4 + \frac{1}{3!} \left(\frac{k_3}{3!} \right)^3 \nu^9 + \frac{k_3 k_4}{3! 4!} \nu^7 + \frac{k_5}{5!} \nu^5 + \dots \right);$$

$$(7) \quad P(A) = \int C(u) \exp(-iuA) du = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} A^2\right) S;$$

$$(8) \quad S = 1 + \frac{k_3}{3!} H_3(A) + \frac{1}{2!} \left(\frac{k_3}{3!} \right)^2 H_6(A) + \frac{k_4}{4!} H_4(A) + \frac{1}{3!} \left(\frac{k_3}{3!} \right)^3 H_9(A) + \dots$$

La série d'Edgeworth (7)-(8) possède deux inconvénients : 1° Elle n'est pas positive partout (1); 2° Elle contient des polynômes de degrés différents associés à un même ordre de grandeur. [On a $(k_3/3!)^2 \sim (k_4/4!) = O(\varepsilon^2)$, les polynômes associés étant de degrés respectifs 6 et 4; de même, $(k_3/3!)^3 \sim (k_3 k_4/3! 4!) \sim (k_5/5!) = O(\varepsilon^3)$, les polynômes associés étant de degrés respectifs 9, 7 et 5.]

Dans cette Note, nous évitons les inconvénients 1° et 2° au moyen d'une répétition de la procédure des cumulants, appliquée à une infinité de variables auxiliaires, à savoir les quantités $k_p/p!$ elles-mêmes. En somme nous n'ordonnons pas $P(A)$, mais $\log P(A)$.

1° *Positivité.* — Écrivons $S(8)$ sous la forme (9) où nous définissons de nouveaux « moments » $m_p(q)$ et $m_{p_1, p_2, \dots}(q_1, q_2, \dots)$ par (10). L'indice p rappelle la « variable » $k_p/p!$ et l'indice en parenthèse (q) se réfère à l'ordre du « moment ». Définissons alors Q par (11) et (12) où les quantités $\beta_{p_1, p_2, \dots}(q_1, q_2, \dots)$ sont de nouveaux « cumulants » qu'on sait exprimer en fonction des « moments » (10), c'est-à-dire en fonction de polynômes d'Hermite, par des relations (13), analogues à (3).

$$(9) \quad S = 1 + \frac{k_3}{3!} m_3(1) + \frac{1}{2!} \left(\frac{k_3}{3!} \right)^2 m_3(2) + \frac{k_4}{4!} m_4(1) + \frac{1}{3!} \left(\frac{k_3}{3!} \right)^3 m_3(3) + \dots;$$

$$(10) \quad m_p(q) = H_{pq}(A), \quad m_{p_1, p_2, \dots}(q_1, q_2, \dots) = H_{p_1 q_1 + p_2 q_2 + \dots}(A);$$

$$(11) \quad S = \exp Q;$$

$$(12) \quad Q = \left(\frac{k_3}{3!} \right) \beta_3(1) + \frac{1}{2!} \left(\frac{k_3}{3!} \right)^2 \beta_3(2) + \frac{k_4}{4!} \beta_4(1) + \frac{1}{3!} \left(\frac{k_3}{3!} \right)^3 \beta_3(3) + \dots;$$

$$(13) \quad \begin{cases} \beta_p(1) = m_p(1), & \beta_p(2) = m_p(2) - m_p^2(1), \\ \beta_p(3) = m_p(3) - 3 m_p(2) m_p(1) + 2 m_p^3(1); \\ \beta_{p_1, p_2}(1, 1) = m_{p_1, p_2}(1, 1) - m_{p_1}(1) m_{p_2}(1), & \dots \end{cases}$$

$Q(12)$ étant une expression réelle, la densité de probabilité $P(A)$ (14) est une quantité définie positive, même si le développement de Q est limité.

$$(14) \quad P(A) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} A^2 + Q\right).$$

Si nous notons par S_r et Q_r les développements asymptotiques (3) de $S(9)$ et $Q(12)$, contenant tous les termes jusqu'à l'ordre ε^r , on peut montrer que $|\exp Q_r - S_r| = O(\varepsilon^{r+1})$ (4).

2° *Degré polynomial et ordre de grandeur.* — Les polynômes $\beta_p(q)$ et $\beta_{p_1, p_2, \dots}(q_1, q_2, \dots)$ possèdent l'intéressante propriété (4) d'être de degré $s(15)$ respectivement $s(16)$.

$$(15) \quad s = pq + 2(1 - q);$$

$$(16) \quad s = p_1 q_1 + p_2 q_2 + \dots + 2(1 - q_1 - q_2 - \dots).$$

En d'autres termes, $\beta_3(2)$ et $\beta_4(1)$, associés à des coefficients $O(\varepsilon^2)$ sont de degré $s = 4$; $\beta_3(3)$, $\beta_{3,4}(1, 1)$ et $\beta_5(1)$ associés à des coefficients $O(\varepsilon^3)$ sont de degré $s = 5$, etc. et, d'une manière générale, aux polynômes β de degré s en A est associé un coefficient $O(\varepsilon^{s-2})$.

Exemple d'application. — x_1, \dots, x_t sont des positions atomiques et $E(x_1, \dots, x_t)$ est un facteur de structure normalisé ⁽⁵⁾. Dans le cas d'atomes tous égaux, on a (17) où ξ est le facteur de structure trigonométrique. On trouve alors (18) (les moments et cumulants d'ordre impair étant nuls).

$$(17) \quad G(x) = \frac{\xi}{\sqrt{\langle \xi^2 \rangle}}$$

$$(18) \quad P(A) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{1}{2} A^2 + t^{-1} \frac{k'_4}{4!} H_4(A) + t^{-2} \left[\left(\frac{k'_6}{6!} \right) H_6(A) + \frac{1}{2!} \left(\frac{k'_4}{4!} \right)^2 (H_8(A) - H_4^2(A)) \right] + \dots \right]$$

où

$$(19) \quad k'_4 = \mu'_4 - 3(\mu'_2)^2, \quad k'_6 = \mu'_6 - 15\mu'_4\mu'_2 + 30(\mu'_2)^3.$$

Dans le groupe $P\bar{1}$ par exemple, on a $k'_4/4! = -1/16$; $k'_6/6! = 1/72$.

Les résultats obtenus dans cette Note sont plus généraux que ne laisse supposer l'exemple simple (1), écrit pour illustrer les idées. L'auteur pense qu'ils sont valables lorsqu'à une fonction aléatoire $E(x_1, \dots, x_t)$ on peut associer des développements (2), (6), (8) ordonnés et asymptotiques au sens de Cramér ⁽³⁾. En particulier, les considérations sur la positivité peuvent être utiles (en dynamique cristalline) quand

$$(20) \quad C(u) = \langle \text{Tr}(\exp iuE) \rangle,$$

E étant une matrice aléatoire et normalisée ($\langle \text{Tr} E \rangle = 0$; $\langle \text{Tr} E^2 \rangle = 1$). $P(A)$ est alors la « densité spectrale ». Un Mémoire plus détaillé paraîtra ailleurs.

(*) Séance du 29 juin 1959.

⁽¹⁾ H. CRAMÉR, *Mathematical Methods of Statistics*, Princeton, 1946, voir notamment les relations (17.7.2) et (17.7.5) et p. 230 sur la non-positivité. G. M. KENDALL, *Advanced Theory of Statistics*, Ch. Griffin, London, 1943, notamment p. 150-153.

⁽²⁾ On a aussi

$$C(v) = \left[\exp \sum_p \frac{(v^p k'_p)}{\binom{p}{p! t^2}} \right]^t = \exp \sum_p \frac{(v^p k'_p)}{\binom{p-2}{p! t^2}}$$

d'où (5) par comparaison de coefficients.

⁽³⁾ H. CRAMÉR, *Cambridge tracts in mathematics*, n° 36, 1937.

⁽⁴⁾ Nous omettons la démonstration.

⁽⁵⁾ Pour les notations, voir F. BERTAUT, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 537 et p. 823.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les oscillations du deuxième ordre des liquides dans les bassins portuaires à profondeur constante.* Note (*), de M. **KENZO TAKANO**, présentée par M. Henri Villat.

Les oscillations linéaires et périodiques des eaux, enfermées dans un bassin portuaire, de section rectangulaire, ont fait l'objet de nombreux travaux [cf. par exemple ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾]. A notre connaissance, l'étude de la deuxième approximation dans le cas tridimensionnel, est beaucoup moins avancée; dans ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, on trouvera les caractéristiques des mouvements particuliers dans un canal indéfini; la discussion fort intéressante de ⁽⁷⁾ est surtout qualitative. Nous nous proposons de résoudre formellement (c'est-à-dire sous forme des séries dont nous n'étudions pas la convergence) un problème en second ordre, relatif au schéma particulier d'Apté ⁽³⁾. Les eaux d'un bassin de forme rectangulaire de dimensions a et b , et profondeur h constante, sont mises en régime irrotationnel sous l'action de la houle irrotationnelle complexe (c'est-à-dire se composant, au premier ordre, de deux ondes planes, de périodes T_1 et T_2), se propageant dans un canal de profondeur h ; le canal débouche dans le port normalement à un quai de celui-ci. Nous reprenons, par ailleurs, toutes les notations de ⁽³⁾. Rappelons cependant que les éléments de mouvement relatifs au port et au canal, seront affectés respectivement par les indices p et c . De plus, nous appelons x_1 et x_2 les abscisses des extrémités de la passe (bords du canal) notées α et β dans ⁽³⁾. Posons alors

$$\omega_i^2 = \left(\frac{2\pi}{T_i} \right)^2 = gk_i \operatorname{th} k_i h = -g\sigma_{ni} \operatorname{tg} \sigma_{ni} h; \quad \lambda_n = \frac{n\pi}{a};$$

$$\lambda'_n = \frac{n\pi}{x_2 - x_1}; \quad \alpha_{ni}^2 = k_i^2 - \lambda_n^2; \quad \alpha'_{ni}{}^2 = \lambda_n'^2 - k_i^2; \quad i = 1, 2.$$

Les potentiels linéaires $\Phi_p^{(1)}$ et $\Phi_c^{(1)}$ sont alors, avec une bonne approximation, représentables par les séries

$$\Phi_p^{(1)} = \sin(\omega_i \tau + \tau_i) \frac{\operatorname{ch} k_i(z+h)}{\operatorname{ch} k_i h} \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos \lambda_n x \cos \alpha_n(y-b),$$

$$\Phi_c^{(1)} = \sin(\omega_i t + \tau_i) \times \left[\frac{\operatorname{ch} k_i(z+h)}{\operatorname{ch} k_i h} \left\{ \bar{A}_{0i} \sin(k_i y + \theta_i) + \sum_{n=1}^{\infty} \bar{A}'_{ni} \cos \lambda'_n(x-x_1) \frac{\operatorname{ch} \alpha'_{ni}(y+L)}{\operatorname{ch} \alpha'_{ni} L} \right\} + \sum_{n=1}^{\infty} \bar{A}_{ni} \frac{\cos \sigma_{ni}(z+h)}{\cos \sigma_{ni} h} e^{-\sigma_{ni}(y+L)} \right],$$

où les τ_i sont des phases et où les A_{ni} , \bar{A}'_{ni} sont des constantes, déterminées par des méthodes analogues à celles de ⁽³⁾, par la condition aux limites le long de l'extrémité $y = -L$ du canal (où se trouve installé le

batteur à houle de mouvement connu *a priori*). On notera que nous avons introduit dans le canal à côté de l'oscillation fondamentale d'Apté toutes les seiches fondamentales de période T_i , négligées par cet auteur; de plus, nous avons négligé les termes en $e^{-\sigma_n L}$ très petits si $L \geq 2h$. L'approximation dans le port se trouve être suffisamment exacte.

Alors, les potentiels $\Phi_p^{(2)}$ et $\Phi_c^{(2)}$ et la dénivellation de la surface libre, $\zeta_p^{(2)}$ et $\zeta_c^{(2)}$ sont astreints à vérifier, soit dans P, soit dans C :

$$(1) \quad \Delta \Phi^{(2)} = 0,$$

et la condition aux limites :

$$(2) \quad \frac{\partial \Phi^{(2)}}{\partial t} - g \zeta^{(2)} = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial z} \right)^2 \right\} - \frac{1}{g} \frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial t} \frac{\partial^2 \Phi^{(1)}}{\partial t \partial z} \left. \vphantom{\frac{\partial \Phi^{(2)}}{\partial t} - g \zeta^{(2)}} \right\} \quad \text{pour } z = 0,$$

$$(3) \quad \frac{\partial \Phi^{(2)}}{\partial z} + \frac{\partial \zeta^{(2)}}{\partial t} = \frac{1}{g} \left\{ \frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial x} \frac{\partial^2 \Phi^{(1)}}{\partial t \partial x} + \frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial y} \frac{\partial^2 \Phi^{(1)}}{\partial t \partial y} - \frac{\partial^2 \Phi^{(1)}}{\partial z^2} \frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial t} \right\}$$

$$(4) \quad \frac{\partial \Phi_c^{(2)}}{\partial y} = 0 \quad \text{pour } y = -L,$$

$$(5) \quad \Phi_c^{(2)} = \Phi_p^{(2)}, \quad \frac{\partial \Phi_c^{(2)}}{\partial y} = \frac{\partial \Phi_p^{(2)}}{\partial y} \quad \text{pour } y = 0.$$

Eu égard à la difficulté de traduire fidèlement les conditions limites de second ordre au volet du batteur (il y avait lieu de tenir compte de la présence de la couche limite) (4), nous semble aussi voisin de la réalité physique que d'autres conditions, de forme analytique plus complexe.

La méthode utilisée est l'extension de celle d'Apté : on cherche les monomes $\Phi_p^{(2)}$, $\Phi_c^{(2)}$, $\zeta_p^{(2)}$ et $\zeta_c^{(2)}$ sous forme de séries de fonctions propres, dont les coefficients inconnus *a priori*, sont en vertu de (3), solutions de systèmes linéaires d'ordre infini. Mais la longueur même des formules résolutives finales nous interdit de donner les expressions explicites. Bornons-nous à dire que l'expression de $\zeta_p^{(2)}$, la plus simple de toutes, est une combinaison linéaire à coefficients constants, de termes tels : ζ_0 ;

$$\begin{aligned} & \cos 2(\omega_i t + \tau_i) [\cos \lambda_{m-2n} x \cos(\alpha_{m-n} \pm \alpha_n)(y-b), \cos \lambda_n x \cos(\alpha_{m-n} \pm \alpha_n)(y-b)]; \\ & [\cos \lambda_{m-2n} x \cos(\alpha_{m-n} \pm \alpha_n)(y-b), \cos \lambda_n x \cos(\alpha_{m-n} \pm \alpha_n)(y-b)]; \\ & \cos \{(\omega_1 \pm \omega_2)t + \tau_1 \pm \tau_2\} [\cos \lambda_{m-2n} x \cos(\alpha_{m-n} \pm \alpha_n)(y-b), \cos \lambda_n x \cos(\alpha_{m-n} \pm \alpha_n)(y-b)]; \end{aligned}$$

$\partial \Phi_p^{(2)} / \partial t$, où $\Phi_p^{(2)}$ se compose de termes tels :

$$\begin{aligned} & \sin 2(\omega_i t + \tau_i) [\cos \lambda_j x \{ \operatorname{ch} f_{0i}(z+h) \cos \sqrt{f_{0i}^2 - \lambda_j^2}(y-b), \\ & \quad \cos f_{si}(z+h) \operatorname{ch} \sqrt{f_{si}^2 + \lambda_j^2}(y-b) \}]; \\ & \sin \{(\omega_1 - \omega_2)t + \tau_1 - \tau_2\} [\cos \lambda_j x \{ \operatorname{ch} p_0(z+h) \cos \sqrt{p_0^2 - \lambda_j^2}(y-b), \\ & \quad \cos p_s(z+h) \operatorname{ch} \sqrt{p_s^2 + \lambda_j^2}(y-b) \}]; \\ & \sin \{(\omega_1 + \omega_2)t + \tau_1 + \tau_2\} [\cos \lambda_j x \{ \operatorname{ch} q_0(z+h) \cos \sqrt{q_0^2 - \lambda_j^2}(y-b), \\ & \quad \cos q_s(z+h) \operatorname{ch} \sqrt{q_s^2 + \lambda_j^2}(y-b) \}]; \end{aligned}$$

où l'on a posé

$$\begin{aligned} (2\omega_i)^2 &= g f_{0i} \operatorname{th} f_{0i} h = -g f_{si} \operatorname{tg} f_{si} h, \\ (\omega_1 - \omega_2)^2 &= g p_0 \operatorname{th} p_0 h = -g p_s \operatorname{tg} p_s h, \\ (\omega_1 + \omega_2)^2 &= g q_0 \operatorname{th} q_0 h = -g q_s \operatorname{tg} q_s h \end{aligned}$$

et où ζ_0 est une constante indépendante de t , de x et de y introduite pour satisfaire la condition de conservation globale de la masse liquide. Malgré sa complexité et son caractère formel, notre calcul donne une idée qualitative précise des mouvements au second ordre; à côté des oscillations de période $T_i/2$, apparaissent au second ordre des oscillations d'interaction, de périodes $T_1 T_2 / (T_1 + T_2)$ et $T_1 T_2 / (T_1 - T_2)$, qui semblent avoir été effectivement observées dans les ouvrages portuaires attaqués par une houle complexe et dont la théorie linéaire est impuissante à interpréter la génération. A noter que la période $T_1 T_2 / (T_1 - T_2)$ peut devenir très grande si la différence $T_1 - T_2$ est petite; la seiche correspondante peut alors devenir très dangereuse pour la stabilité des navires amarrés dans le bassin ⁽⁶⁾.

A un autre point de vue, nos formules constituent une extension au cas tridimensionnel des résultats, déjà classiques dans le cas des mouvements périodiques plans ⁽⁸⁾, ⁽⁹⁾, ⁽¹⁰⁾.

Enfin, moyennant certaines approximations supplémentaires, une formule se prête au calcul numérique. En particulier, nous avons pu évaluer l'ordre de grandeur de l'amplitude des seiches d'interaction ci-dessus.

(*) Séance du 29 juin 1959.

⁽¹⁾ J. I. Mc NOWN, *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, n° 278, Paris, 1953, p. 1-45.

⁽²⁾ J. KRAVTCHENKO et J. I. Mc NOWN, *Quart. Appl. Math.*, 13, 1955, p. 19-26.

⁽³⁾ A. APTÉ, *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, n° 333, 1957, p. 1-115.

⁽⁴⁾ M. NORMANDIN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1880.

⁽⁵⁾ P. GAILLARD, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2184 et 246, 1958, p. 540.

⁽⁶⁾ P. GAILLARD, *Oscillations non linéaires des eaux portuaires*, à paraître dans les *Mémoires et Travaux de la Société Hydrotechnique de France*.

⁽⁷⁾ N. N. MOISSEEV, *Prikladnaïa, Math. i Mechanika*, 27, 1958, p. 612-621.

⁽⁸⁾ F. BRISEL, *La Houille Blanche*, 6, 1952.

⁽⁹⁾ A. DAUBERT, *Thèse de 3^e cycle*, à paraître dans les *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air*, résumée dans les *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1878 et 2006; 246, 1958, p. 888.

⁽¹⁰⁾ J. KRAVTCHENKO et L. SANTON, *Actes du 8^e Congrès de l'A. I. R. H.*, Lisbonne, 1958, p. 22-2-13.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.)

AÉRODYNAMIQUE. — *Évolution d'un jet plan chaud frappant sous une incidence de 7° une plaque plane lisse.* Note (*) de M. JEAN MATHIEU, présentée par M. Henri Villat.

Les vitesses et les températures moyennes du jet ont été mesurées, on en a déduit la répartition des flux de chaleur à une abscisse donnée.

Dans chaque section d'abscisse x , nous poserons

$$\frac{|V|}{|V_m|} \simeq \frac{U}{U_m} = g(y), \quad \frac{T - T_r}{T_m - T_r} = \frac{\Delta T}{\Delta T_m} = G(y),$$

où T_r désigne la température ambiante, T_0 celle à la sortie du jet, T_m la température maximale dans une section à l'ordonnée Δ et T celle à l'ordonnée y . Nous introduisons, d'autre part, les distributions longitudinales

$$\frac{|V_m|}{|V_0|} = f(x), \quad \frac{T_m - T_r}{T_0 - T_r} = \frac{\Delta T_m}{\Delta T_0} = F(x).$$

La largeur thermique du jet peut être caractérisée par

$$Y_2 = \int_0^\infty \frac{\Delta T}{\Delta T_m} dy = \int_0^\infty G(y) dy \quad \text{ou} \quad Y_3 = \int_0^\infty \frac{U}{U_m} \frac{\Delta T}{\Delta T_m} dy = \int_0^\infty g(y) G(y) dy$$

le profil réduit des températures pouvant être défini à l'aide de Y_3 ou y_3 (2).

La figure 1 représente les fonctions $f(x)$, $F(x)$, $y_3(x)$, $Y_3(x)$, $g(y)$ et $G(y)$ pour les sections $x = 0, 100, 300, 500$ et 700 mm. La figure 2 représente le profil réduit des vitesses et températures,

$$\frac{|V|}{|V_m|} \simeq \frac{U}{U_m} = g(\eta), \quad \frac{\Delta T}{\Delta T_m} = G(\eta), \quad \eta = \frac{y}{y_3}.$$

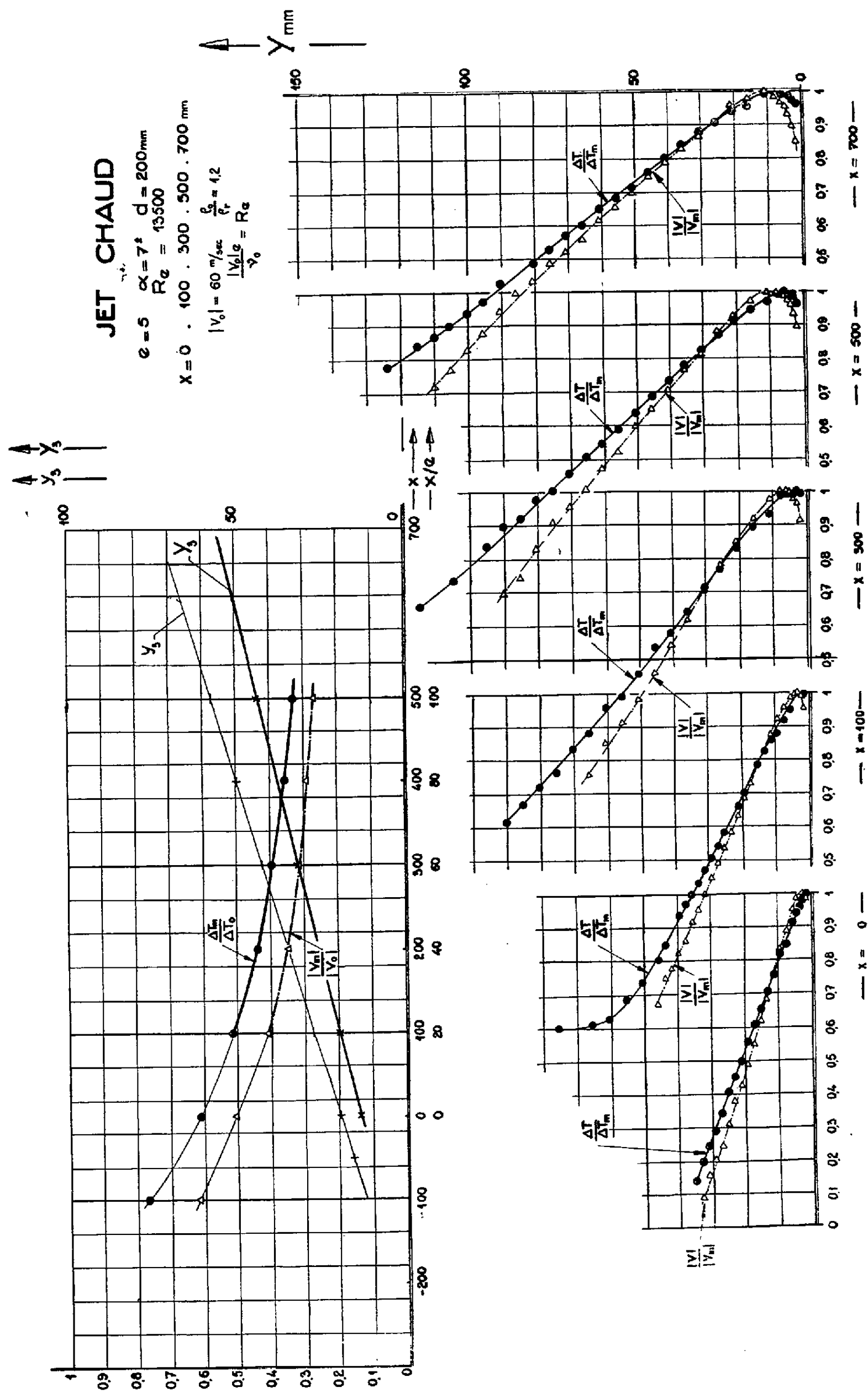
Pour un fluide à propriétés physiques constantes, en mouvement turbulent, une expression approchée de l'équation d'énergie s'écrit

$$(1) \quad U \frac{\partial T}{\partial x} + V \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{1}{\rho C_p} \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad \text{où} \quad \Phi = k \frac{\partial T}{\partial y} - \rho C_p \nu \theta,$$

k et C_p désignent respectivement la conductibilité thermique et la chaleur spécifique à pression constante du fluide, ν et θ les fluctuations de vitesse et de température.

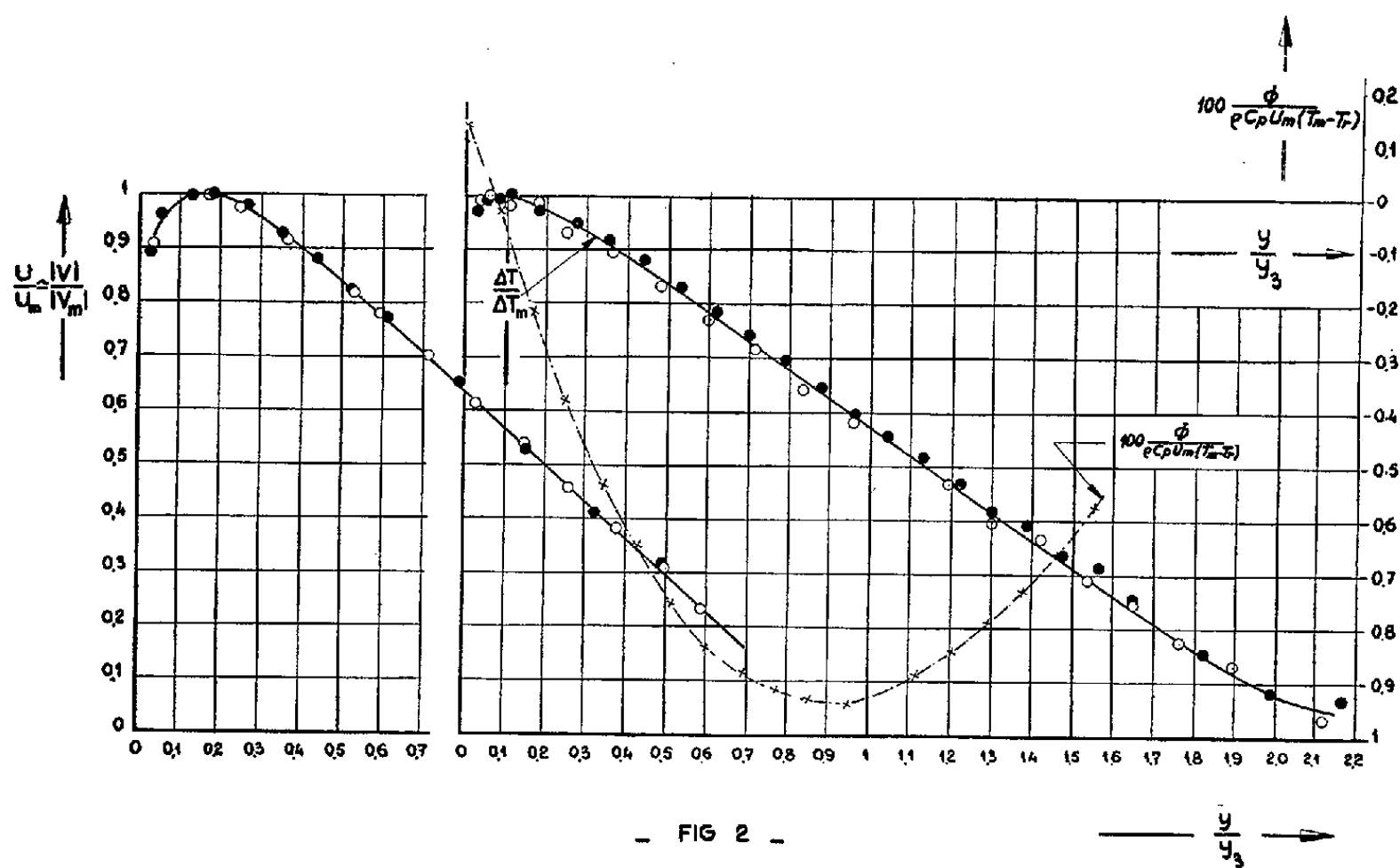
Moyennant certaines approximations et dans le cadre de l'hypothèse d'affinité, l'équation (1) intégrée de 0 à $y/y_3 = \eta$ s'écrit

$$\begin{aligned} \left| \frac{\Phi}{\rho C_p U_m (T_m - T_r)} \right|_\eta &= \mathfrak{N} \frac{T_m - T_p}{T_m - T_r} + \frac{\frac{d}{dx}(f F y_3)}{f F} \int_0^\eta g G d\eta - \frac{G \frac{d}{dx}(f y_3)}{f} \int_0^\eta g d\eta \\ &= \mathfrak{N} \frac{T_m - T_p}{T_m - T_r} \left[1 - K_1 \int_0^\eta g G d\eta \right] - G \frac{\frac{d}{dx}(f y_3)}{f} \int_0^\eta g d\eta, \end{aligned}$$



T_p désigne la température de paroi et \mathcal{N} le nombre de Margoulis,

$$\mathcal{N} = \frac{\Phi_p}{\rho C_p U_m (T_m - T_p)} \quad \text{et} \quad K_1 = \int_0^\infty g G d\eta.$$



La figure 2 montre $\Phi(\eta)$. L'équation (1) intégrée de 0 à Δ donne l'évolution le long de la plaque de Δ_3 et Δ :

$$\frac{d\Delta_3}{dx} = \mathcal{N} - \left| \frac{\Phi}{\rho C_p U_m (T_m - T_p)} \right|_\Delta - \frac{\delta_1}{T_m - T_p} \frac{dT_m}{dx} \left(1 - \frac{\Delta}{\delta_1} \right),$$

Δ_3 désigne l'épaisseur d'enthalpie $\Delta_3 = \int_0^\Delta (U/U_m) (T_m - T) / (T_m - T_p) dy$

et δ_1 l'épaisseur de déplacement. On remarque que $\Delta \neq \delta$.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) J. MATHIEU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1771.

(2) J. MATHIEU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2713.

(3) VAN DER HEGGE ZIJNEN, *Appl. Sc. Res.*, Sect. A, 7, 1958, p. 277-292.

(4) STANLEY CORRSIN et MAHINDER S. UBEROT, N. A. C. A., Rapport n° 998.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.)

THÉORIE DU NAVIRE. — *Sur la nature comparée de l'écoulement autour d'un plan mince et d'une carène aux faibles valeurs du nombre de Reynolds.*
 Note (*) de MM. **ROBERT-JEAN BALQUET**, **ANDRÉ CHOMARAT**, **ÉMILE RAVILLY**
 et **HUGUES ROUCHET**, présentée par M. Joseph Pérès.

Il est démontré expérimentalement qu'un écoulement turbulent s'établit définitivement autour d'une carène de navire pour un nombre de Reynolds inférieur ou égal à $5 \cdot 10^4$, alors que le même phénomène n'apparaît autour d'un plan mince que pour un nombre de Reynolds voisin de $2 \cdot 10^5$, les surfaces pouvant dans tous les cas être considérées comme hydrauliquement lisses.

Dans une récente Communication, l'un d'entre nous a brièvement exposé une méthode originale de dépouillement des résultats de remorquages sous tractions constantes de maquettes de navires ⁽¹⁾.

C'est par ce procédé qu'au cours de ces derniers mois un certain nombre de formes de carènes ont été expérimentées afin d'étudier le comportement des nouvelles installations de l'École Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes aux faibles valeurs du nombre de Reynolds auxquelles, de par les dimensions du plan d'eau, elles sont appelées à fonctionner.

Si l'on considère, en effet, qu'il est pratiquement impossible de remorquer dans ce bassin une maquette de plus de 2 m de longueur, et si l'on admet que les lois de l'écoulement visqueux autour d'un plan mince peuvent s'appliquer localement à une carène de navire, il devient nécessaire de définir la valeur du nombre de Reynolds critique de l'installation si l'on ne veut pas risquer de se heurter à un effet d'échelle trop important.

Détermination expérimentale de la loi de frottement autour d'un plan mince. — Un plan mince d'une longueur de 2 m et d'une surface mouillée totale de $0,24 \text{ m}^2$ (caractéristiques de l'ordre de grandeur de celles des carènes susceptibles d'être expérimentées) nous a révélé un nombre de Reynolds critique voisin de $5 \cdot 10^5$ et a donné lieu à une assez notable dispersion des résultats dans le régime transitoire qui s'établit ensuite.

La loi de variation du coefficient de résistance de ce plan mince en fonction du nombre de Reynolds (*fig. 1*) est cependant tout à fait comparable aux lois théoriques de Blasius pour un écoulement laminaire et de Prandtl-Schlichting pour un écoulement transitoire (ces lois ainsi que celle de Prandtl-Karman valable pour un écoulement turbulent sont représentées en traits interrompus sur toutes les figures).

Étude des coefficients de résistance de diverses formes de carènes. — Les figures 2, 3, 4 et 5 représentent les variations des coefficients de résistance totale de quatre navires différents dont les formes sont cependant toutes relativement remplies.

On constate dans tous les cas que les courbes expérimentales se placent au-dessus de la courbe de Prandtl-Karman pour un écoulement turbulent autour d'un plan mince.

Lorsque le nombre de Froude est suffisamment faible pour qu'on puisse négliger la résistance de vague du modèle vis-à-vis de sa résistance de frottement, la différence entre la courbe expérimentale et la courbe théo-

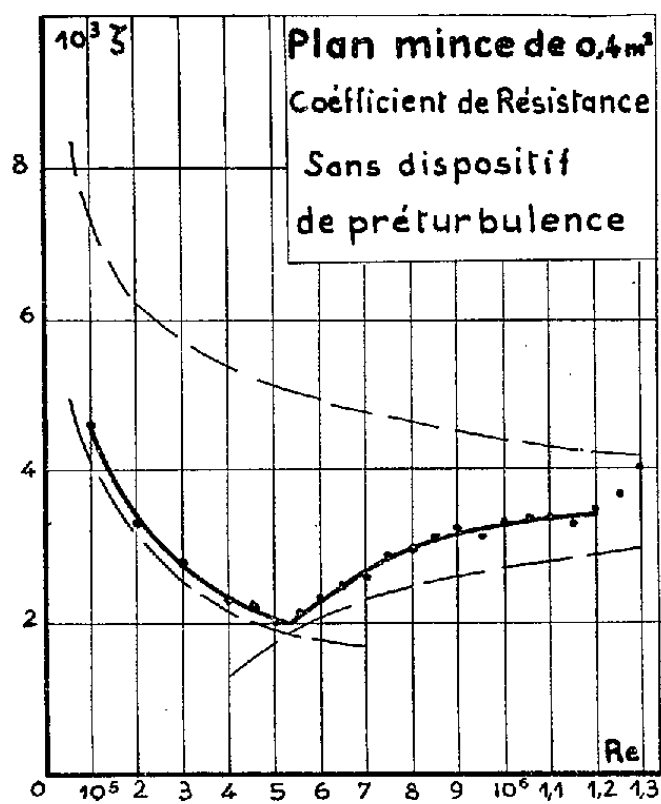


Fig. 1.

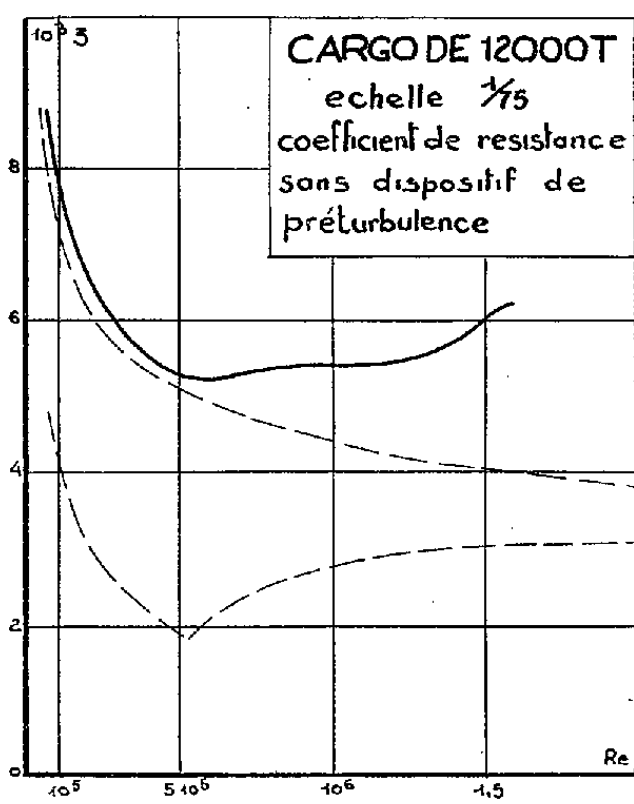


Fig. 2.

rique de Prandtl-Karman peut, dans tous les cas, être calculée comme étant la résistance complémentaire de forme déduite de l'expression de l'énergie cinétique de l'eau entraînée dans le sillage du modèle ⁽³⁾.

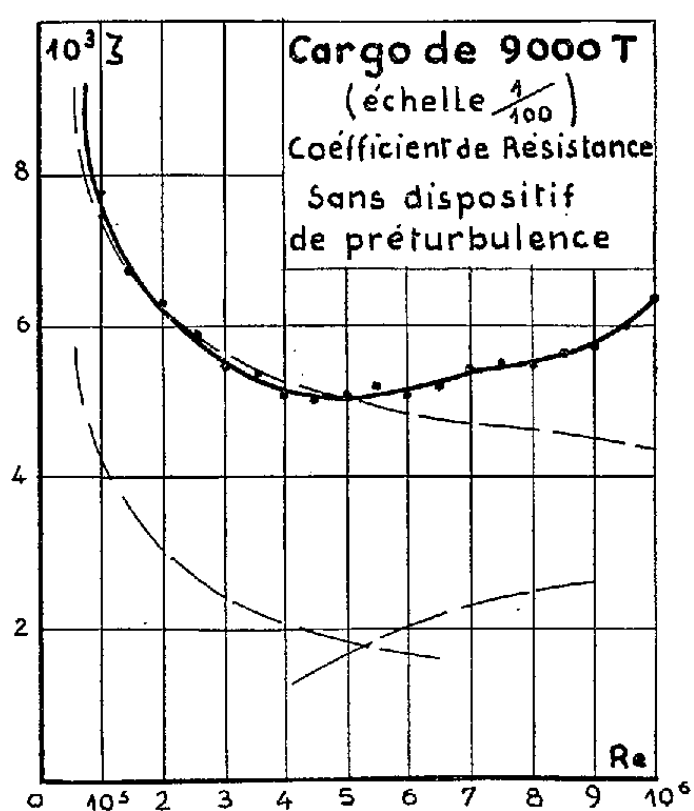


Fig. 3.

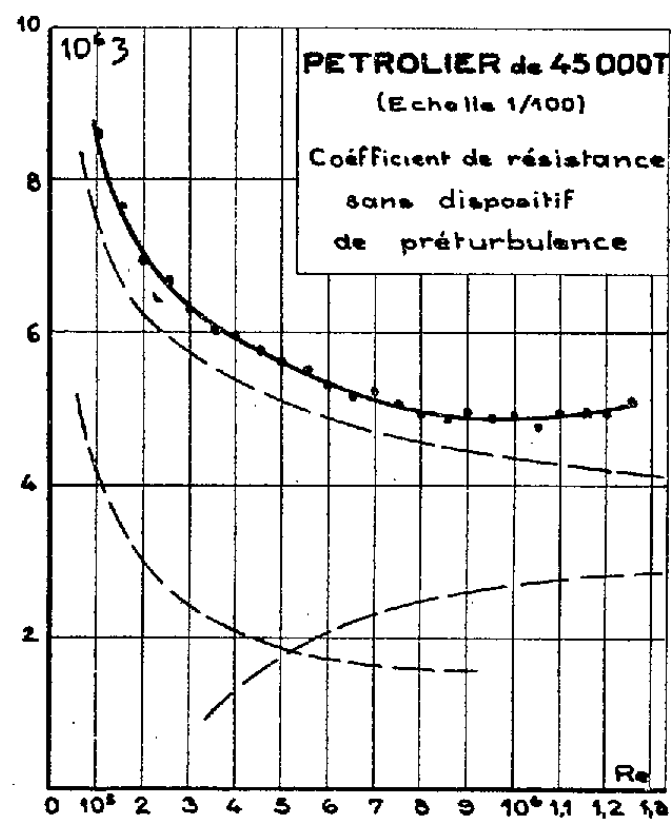


Fig. 4.

Aucune dispersion des résultats n'est, en outre enregistrée, ce qui tend à prouver que le régime d'écoulement autour des carènes expérimentées n'est ni laminaire ni même transitoire pour un nombre de Reynolds supérieur ou égal à $5 \cdot 10^4$.

Ce résultat a été soumis à une vérification supplémentaire consistant à

étudier le coefficient de résistance totale d'une des maquettes avec et sans dispositif de préturbulence. L'utilisation de ce dispositif constitué par l'implantation le long du couple 19 du modèle d'une rangée de pointes de 1,5 mm de diamètre, d'une longueur de 2 mm et espacées de 8 mm, a accru le coefficient de résistance d'environ 1 %, accroissement imputable

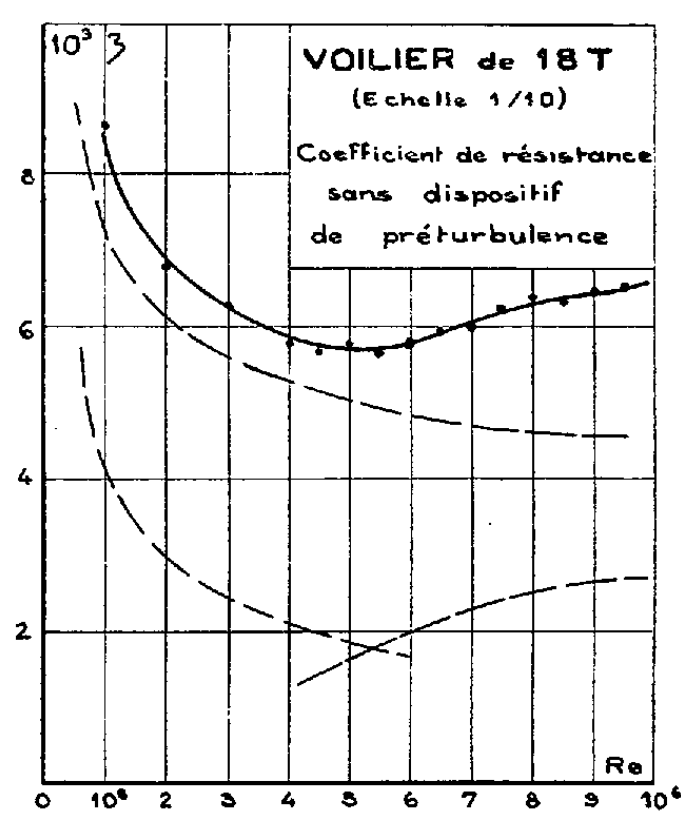


Fig. 5.

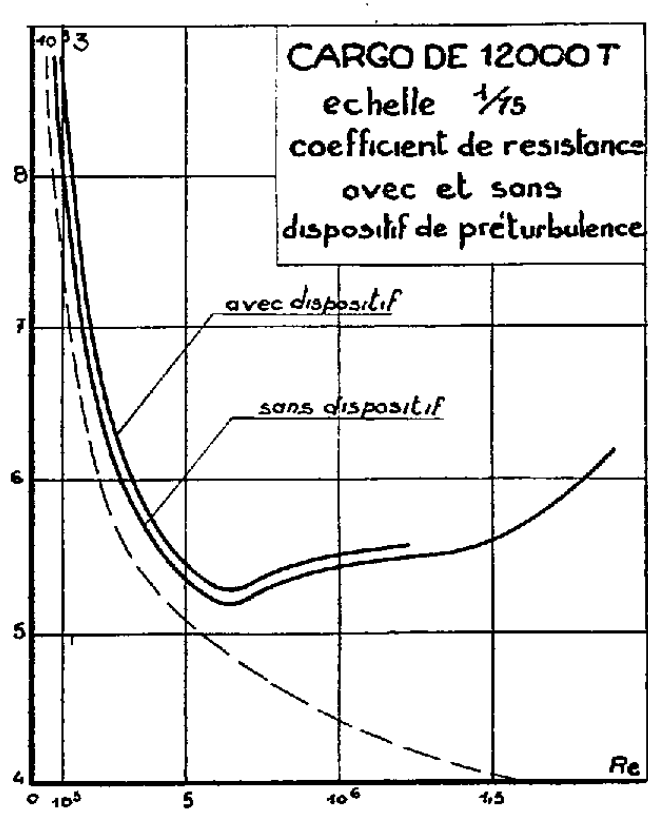


Fig. 6.

à la résistance propre des pointes mais hors de proportion avec celui qui aurait pu résulter de la suppression, même partielle, du régime laminaire (fig. 6).

Des expériences sont en cours en vue d'étudier le comportement du coefficient de résistance d'une carène pour des nombres de Reynolds inférieurs à $5 \cdot 10^4$, mais on peut déjà affirmer que le nombre de Reynolds critique des carènes étudiées est inférieur à cette valeur et très nettement inférieur à celui d'un plan mince.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) R. J. BALQUET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1118.

(2) R. J. BALQUET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1289.

ASTRONOMIE. — *La variation de la latitude de l'Observatoire de Paris, de 1956,5 à 1959,4.* Note (*) de M. BERNARD GUINOT, présentée par M. André Danjon.

Résultats des mesures faites avec l'astrolabe impersonnel A. Danjon, type O.P.L. Analyse. Le terme de Chandler a une période de 1,20 an, ou 438 jours; son amplitude est sans doute croissante.

L'Observatoire de Paris poursuit ses mesures de latitude à l'aide de l'astrolabe impersonnel A. Danjon, type O. P. L. Le programme d'observations [(¹) et (²)] a été suivi sans interruption, les observations étant faites, pour l'essentiel, par MM. L. Arbey et B. Guinot. Nous rappelons que les résultats, obtenus à partir du catalogue FK 3, subissent des corrections de raccordement déterminées par des observations en chaîne. On a continué à utiliser les corrections obtenues pendant la première année d'observations. Les mêmes groupes étant observés pendant les mêmes périodes de l'année, toute modification du raccordement modifiera le terme annuel de la latitude, mais non la composante chandlérienne. Nous avons indiqué (³) que le terme annuel fictif introduit par les erreurs du raccordement n'avait probablement pas une amplitude supérieure à 0",05. Les résultats obtenus par la suite ont montré que cette limite n'était pas dépassée.

La figure 1 *a* montre la variation de la latitude instantanée. Les points ont tous le même poids et ils sont obtenus par la moyenne d'environ 12 observations de groupes d'étoiles. La courbe tracée sur la figure 1 *a* est une courbe calculée que nous définirons plus loin.

Nous avons tenté d'analyser cette variation de la latitude en faisant les deux hypothèses suivantes :

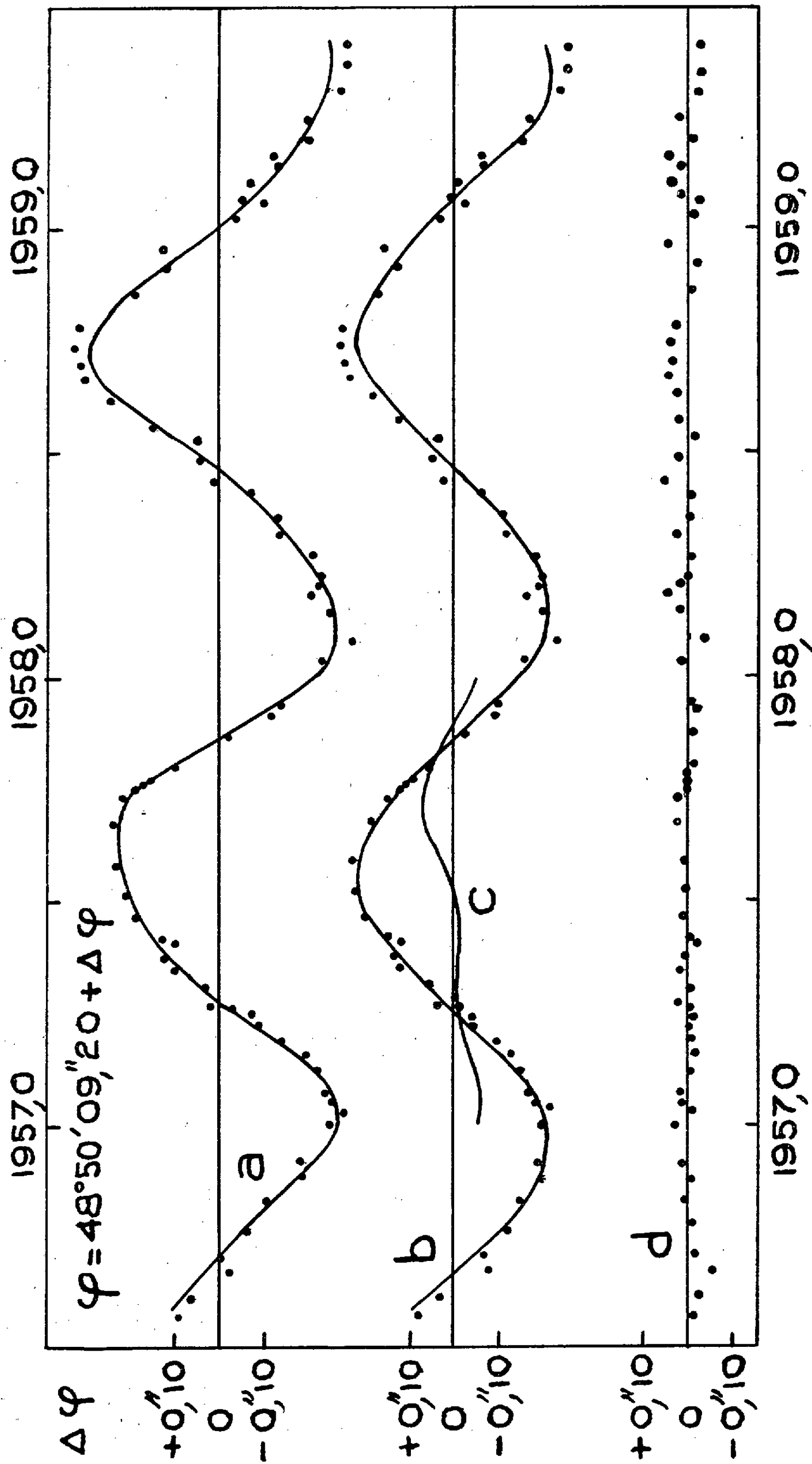
- a.* le terme annuel a une forme invariable;
- b.* la nutation libre est sinusoïdale.

Cette séparation nous a donné un terme annuel représenté par la figure 1 *c*, dont l'amplitude est 0",14, et un terme sinusoïdal de période 1,20 an, dont l'expression est

$$\Delta\varphi_{\text{Ch}} = 0",215 \sin C, \quad \text{avec} \quad C = \frac{2\pi}{1,20} (t - 1957,26).$$

La combinaison de ces deux termes est représentée par la courbe de la figure 1 *a*. Les écarts entre les observations et cette variation calculée sont donnés en 1 *d*. Enfin, on a représenté en 1 *b* les résultats des observations dépouillés du terme annuel, ainsi que la sinusoïde chandlérienne. Les cinq derniers points de tous ces graphiques sont provisoires, les réductions n'étant pas encore entièrement vérifiées.

Cette décomposition simple représente assez bien les trois années d'observations. Cependant des divergences systématiques se manifestent à partir de



- a. Latitude instantanée, valeurs observées et courbe calculée.
 b. Valeurs observées dépouillées d'un terme annuel indéformable. La courbe est une sinusoïde d'amplitude $0''43$ et de période 1,20 an.
 c. Variation annuelle adoptée.
 d. Écarts entre les valeurs observées et les valeurs calculées de la latitude instantanée.

1958,5. On pourrait les attribuer à des fluctuations du terme annuel ; il est pourtant remarquable que si l'on conserve l'hypothèse d'un terme annuel indéformable, les écarts ne produisent qu'une simple augmentation de l'amplitude de la variation chandlérienne.

Cette brève analyse a pour principal but de montrer les résultats qu'on peut attendre d'un bon instrument travaillant isolément. On pourrait tenir compte de cette circonstance lors de la réorganisation du Service International des Latitudes.

Une étude plus poussée ne pourra porter que sur une période de 5 ou 6 ans, période de battement des deux composantes du mouvement. On peut néanmoins conclure que le terme de Chandler a eu une amplitude totale de $0",43$, de 1956,5 à 1958,5, et une période de 1,20 an (438 jours). Les erreurs sur l'amplitude et la période ne doivent pas excéder $0",02$ et 0,005 an. De 1958,5 à 1959,4, l'amplitude paraît s'être élevée à $0",50$. Il est trop tôt pour déceler un changement de période.

(*) Séance du 22 juin 1959.

(¹) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1887.

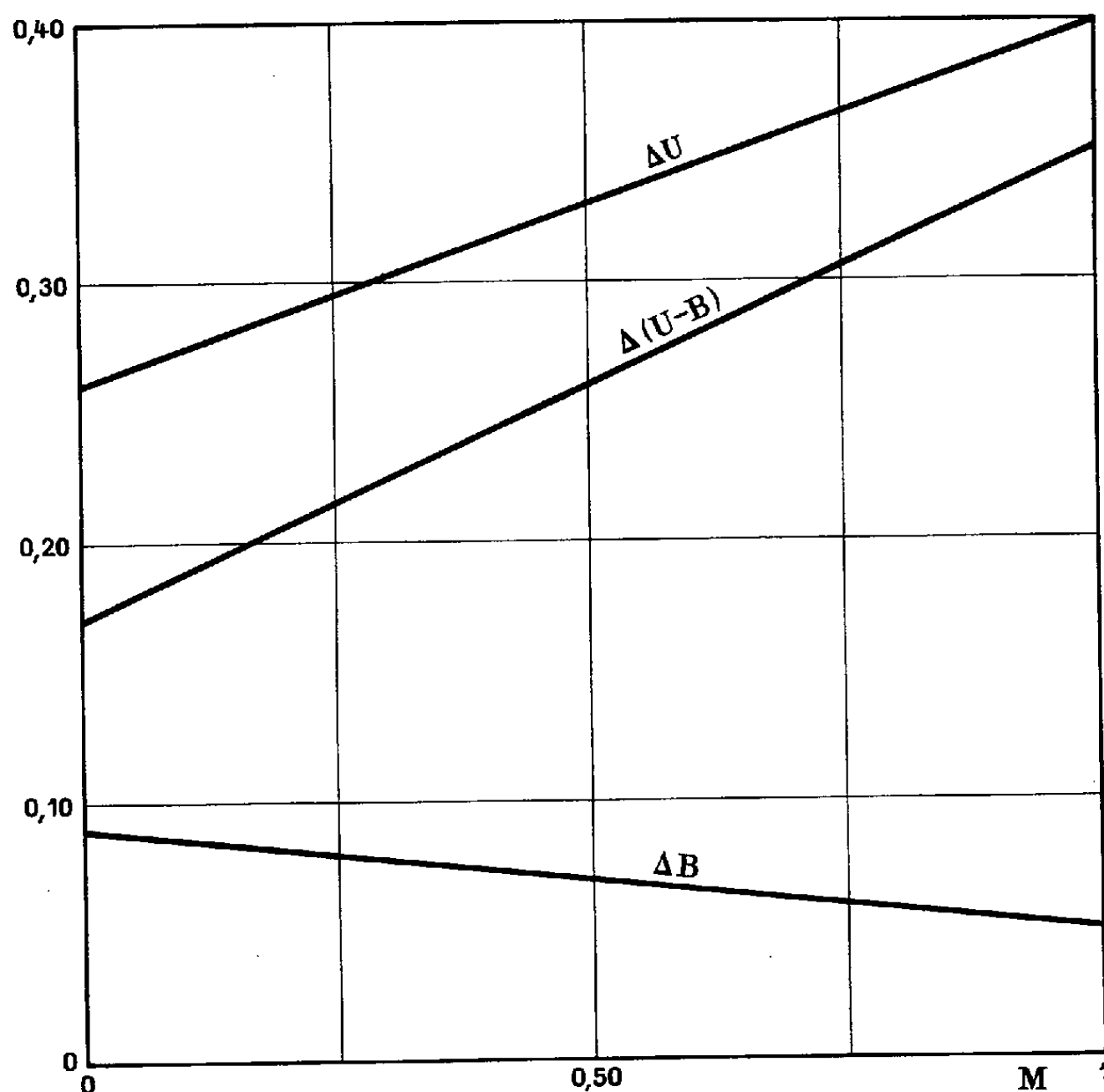
(²) B. GUINOT, *Bull. Astron.*, 22, 1958, p. 1 à 71.

(Observatoire de Paris).

ASTROPHYSIQUE. — *Influence du rougissement interstellaire sur la contribution des raies de Balmer aux magnitudes photoélectriques.* Note (*) de M^{me} ANNE-MARIE ROZIS-SAULGEOT, transmise par M. André Danjon.

L'étude de l'influence du rougissement interstellaire sur la contribution des raies de Balmer aux magnitudes photoélectriques montre qu'il existe une relation linéaire entre ces grandeurs.

Dans deux publications récentes ⁽¹⁾, ⁽²⁾, nous avons étudié la contribution des raies de Balmer aux magnitudes photoélectriques U et B du système U, B, V pour des étoiles présentant de fortes raies (type A).



Suivant une suggestion de R. Canavaggia, nous calculons maintenant l'influence du rougissement interstellaire sur ces grandeurs. Cette étude conduit à un résultat intéressant : elle montre que la contribution des raies de Balmer varie linéairement en fonction du rougissement.

Nous appelons contribution des raies de Balmer à une magnitude photoélectrique la différence ΔB entre la magnitude B qu'aurait l'étoile en l'absence de raies de Balmer (si elle était constituée uniquement par son fond continu) et la magnitude réellement mesurée, qui est relative à l'en-

semble du fond et des raies. La contribution des raies est toujours positive, car les raies augmentent la magnitude.

Nous avons utilisé la méthode d'intégration graphique exposée dans nos précédentes publications sur ce sujet. Le rougissement est introduit dans les calculs en adoptant les résultats et la terminologie de L. Divan⁽³⁾ : à une constante près, la densité optique d'un nuage de matière interstellaire est mesurée par le produit d'une « masse » M caractéristique de l'opacité du nuage et d'un coefficient d'absorption différentiel K_λ qui est le même pour toutes les régions du ciel. Nous avons fait les calculs pour une « masse » de matière interstellaire comprise entre 0 et 1. $M = 0$ correspond à l'absence de rougissement, $M = 1$ à un rougissement très élevé. Les calculs sont relatifs à une étoile A 0. Les résultats exprimés en magnitudes sont portés sur la figure. On constate que les variations ΔB et ΔU en fonction du rougissement M sont linéaires. ΔB diminue quand le rougissement augmente. Cet effet est prévisible intuitivement : en effet, les raies de Balmer se trouvent dans l'aile bleue du filtre B et le rougissement, par suite du déplacement vers le rouge de la longueur d'onde effective, diminue l'importance de cette aile par rapport au reste de la bande passante. L'effet inverse se produit pour la magnitude U. La linéarité des variations n'est pas évidente *a priori*. On peut néanmoins l'expliquer par des considérations mathématiques que nous indiquerons ultérieurement.

Les résultats précédents nous permettent de calculer l'influence du rougissement sur la contribution des raies à l'indice de couleur $U - B$.

On a, en effet,

$$\Delta(U - B) = \Delta U - \Delta B.$$

La variation de $\Delta(U - B)$ en fonction du rougissement M est linéaire comme celle de ΔU et de ΔB . Cette variation est plus grande que celle des deux magnitudes prises séparément en raison du sens de variation inverse de ΔU et ΔB . Entre les valeurs 0 et 1 de la « masse » M , $\Delta(U - B)$ varie de 0,17 à 0,35, ce qui est une variation considérable.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3022.

(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2455.

(3) L. DIVAN, *Ann. Astrophys.*, 17, 1954, p. 456.

RELATIVITÉ. — *Identités de conservation en théorie du champ unifié.*

Note de M. MARCEL LENOIR, présentée par M. Louis de Broglie.

Principe d'une généralisation de la théorie unitaire d'Einstein-Schrödinger. Identités de Bianchi. Recherche des identités de conservation par la méthode de S. Mavridès. Application à la théorie de W. B. Bonnor.

1. Dans un travail antérieur, nous avons indiqué le principe d'une généralisation de la théorie unitaire d'Einstein-Schrödinger ⁽¹⁾. Sur un espace fibré ou sur une variété pentadimensionnelle, nous avons défini une matrice

$$(\omega_{\beta}^{\alpha}) = \begin{pmatrix} \omega_0^0 & \omega_0^i \\ \omega_i^0 & \omega_i^j \end{pmatrix}, \quad \omega_i^j = \Gamma_{i'l}^j dx^l$$

et une 2-forme tensorielle $\check{\Omega}_{\beta}^{\alpha}$ qui généralise la forme de courbure d'une variété V_4 munie de la connexion affine Γ_{μ}^j :

$$\check{\Omega}_{\beta}^{\alpha} \equiv d\omega_{\beta}^{\alpha} + \omega_{\rho}^{\alpha} \wedge \omega_{\beta}^{\rho} \equiv \frac{1}{2} R^{\alpha}_{\beta,ij} (dx^i \wedge dx^j).$$

Les lois de transformation de $(\omega_{\beta}^{\alpha})$ et de $\check{\Omega}_{\beta}^{\alpha}$ étant définies par

$$\check{\omega}_U^{\alpha} = B^{-1U}_V \check{\omega}_V^{\alpha} B_V^U + B^{-1U}_V d B_V^U; \quad \check{\Omega}_U^{\alpha} = B^{-1U}_V \check{\Omega}_V^{\alpha} B_V^U,$$

avec

$$B_V^U = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & A_V^U \end{pmatrix}.$$

2. *Identités de Bianchi.* — De la définition des $\check{\Omega}_{\beta}^{\alpha}$ résultent les identités de Bianchi ⁽²⁾

$$(2.1) \quad d\check{\Omega}_{\beta}^{\alpha} \equiv \check{\Omega}_{\rho}^{\alpha} \wedge \omega_{\beta}^{\rho} - \omega_{\rho}^{\alpha} \wedge \check{\Omega}_{\beta}^{\rho}.$$

Le calcul de $d\check{\Omega}_0^0$, $d\check{\Omega}_0^i$, $d\check{\Omega}_j^0$ conduit à des identités qui se vérifient immédiatement. La dérivation de $\check{\Omega}_j^i$ donne les identités

$$(2.2) \quad D_m R^i_{j,hl} + D_h R^i_{j,lm} + D_l R^i_{j,mh} + 2 R^i_{j,kl} \Gamma_{hm}^k + 2 R^i_{j,kh} \Gamma_{ml}^k + 2 R^i_{j,km} \Gamma_{lh}^k \equiv 0$$

dans lesquelles on reconnaît les identités de Cartan ⁽³⁾ relatives à la connexion affine Γ_{ij}^l . Ces identités indépendantes de $\check{\omega}_0^0$, $\check{\omega}_0^i$, $\check{\omega}_j^0$ ne font intervenir que la connexion Γ_{ij}^l , le tenseur de courbure qui lui est associé $R^i_{j,hl}$ et la dérivée D_m covariante + écrite avec Γ_{ij}^l .

3. *Identités de conservation.* — Si les équations d'Einstein

$$(3.1) \quad \mathcal{G}^i_j = 0$$

figurent dans les équations de la théorie unitaire étudiée, la méthode de S. Mavridès ⁽⁴⁾ permet de déduire des équations (3.1) et des identités (2.2)

les identités de conservation

$$(3.2) \quad \partial_i (R_{lj} \mathcal{G}^{ij} + R_{jl} \mathcal{G}^{ji}) - \mathcal{G}^{ij} \partial_l R_{ij} \equiv 0 \quad (\text{avec } R_{jl} \equiv R^l_{j,l}).$$

Ce résultat s'applique donc aux théories d'Einstein ⁽⁵⁾ et de W. B. Bonnor ⁽⁶⁾, mais il n'est pas valable dans la théorie de M. A. Tonnelat ⁽⁷⁾ qui ne fait pas intervenir les équations (3.1).

4. *Application à la théorie de Bonnor.* — Soit G_{ij} le tenseur de Ricci formé avec les symboles de Christoffel relatifs au tenseur symétrique a_{ij} et soit ∇_i la dérivée covariante associée à ces symboles. Posons ⁽⁶⁾

$$(4.1) \quad \begin{cases} \bar{R}_{ij} = R_{ij} + p^2 U_{ij}, & \text{avec } R_{ij} = R^h_{i,hj}, \\ U_{ij} = g^h_{ij} - g^h_{ij} + \frac{1}{2} g^h_{ij} g^h_{ij}. \end{cases}$$

Définissons le tenseur d'énergie-impulsion T_{ij} par les identités,

$$(4.2) \quad \bar{R}_{ij} - \frac{1}{2} a_{ij} a^{mn} \bar{R}_{mn} \equiv G_{ij} - \frac{1}{2} a_{ij} a^{mn} G_{mn} - \chi T_{ij} \quad (\chi = \text{Cte}).$$

Les équations de champ

$$\bar{R}_{ij} = 0$$

sont équivalentes à

$$(4.3) \quad S_{ij} \equiv G_{ij} - \frac{1}{2} a_{ij} a^{mn} G_{mn} = \chi T_{ij}$$

Les équations (3.1) et (3.2) étant indépendantes de $\dot{\omega}_0^0, \dot{\omega}_0^i, \dot{\omega}_j^0$, le résultat obtenu par Pham Tan Hoang ⁽⁸⁾ en théorie unitaire d'Einstein est encore exact dans la théorie de Bonnor.

Si nous définissons a^{ij} par

$$a^{ij} = \sqrt{\frac{h}{g}} h^{ij}, \quad h^{ij} = g^{(ij)}, \quad h = \det h_{ij},$$

nous aurons les identités

$$(4.4) \quad \begin{aligned} \nabla_i (\chi T^i_j) \equiv & -p^2 \nabla_i \left(a^{il} U_{lj} - \frac{1}{2} \delta^l_j U_{mn} a^{mn} \right) \\ & + p^2 g^{kl}_{\vee} \sqrt{\frac{h}{g}} (\partial_j U_{kl} + \partial_k U_{lj} + \partial_l U_{jk}) \\ & - p^2 g^{kl}_{\vee} \sqrt{\frac{h}{g}} (\partial_j \bar{R}_{kl} + \partial_k \bar{R}_{lj} + \partial_l \bar{R}_{jk}). \end{aligned}$$

Compte tenu des équations de champ

$$\partial_j \bar{R}_{kl} + \partial_k \bar{R}_{lj} + \partial_l \bar{R}_{jk} = 0,$$

il semble que les seconds membres des identités (4.4) ne sont pas nuls et la question de la compatibilité des équations de W. B. Bonnor paraît se poser.

- (1) M. LENOIR, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1944.
- (2) A. LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*, p. 84.
- (3) E. CARTAN, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 40, 1923.
- (4) S. MAVRIDÈS, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2482.
- (5) A. EINSTEIN, *Louis de Broglie, Physicien et Penseur*.
- (6) W. B. BONNOR, *Proc. Roy. Soc.*, 226, A, 1954, p. 336.
- (7) M. A. TONNELAT, *La théorie du champ unifié d'Einstein*, p. 129.
- (8) PHAN TAN HOANG, *Thèse*, p. 100.

THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ IONISÉS. — *Calcul de la conductivité thermique d'un courant ionique.* Note (*) de M. **HENRI CABANNES**, présentée par M. Joseph Pérès.

On calcule, par les méthodes de la théorie cinétique, le tenseur de conductivité thermique de la partie ionique d'un plasma. Les résultats sont explicités dans le cas d'une interaction du type de Maxwell.

1. L'étude microscopique d'un gaz totalement ionisé se ramène à la détermination de deux fonctions de distribution des vitesses. Lorsqu'on néglige le rapport de la masse des électrons à la masse des ions, ce que nous ferons, il est possible de déterminer la fonction de distribution des vitesses ioniques $f(t, \vec{r}, \vec{v})$ indépendamment de la fonction de distribution des vitesses électroniques. La fonction $f(t, \vec{r}, \vec{v})$ vérifie l'équation cinétique suivante ⁽²⁾ :

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{e}{m} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{H}) \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \frac{\partial_{\text{collision}} f}{\partial t}, \\ \frac{\partial_{\text{collision}} f}{\partial t} = \iint (f'_1 f' - f_1 f) k_1 dk dv, \end{cases}$$

\vec{v} désigne la vitesse, dv l'élément de volume dans l'espace des vitesses, \vec{E} le champ électrique, \vec{H} le champ magnétique. Les autres notations sont celles définies dans la référence ⁽²⁾; la perméabilité magnétique est supposée égale à l'unité.

Le champ électrique étant supposé petit par rapport au produit $\vec{v} \times \vec{H}$, la vitesse moyenne \vec{v}^0 étant négligeable devant la vitesse d'agitation $\vec{V} = \vec{v} - \vec{v}^0$, le gaz étant dans un état voisin d'un état stationnaire uniforme, l'équation (1) admet pour solution, dans une première approximation, une distribution des vitesses $f^{(0)}$ du type de Maxwell. La seconde approximation étant écrite sous la forme $f^{(0)} \{ 1 + \Phi \}$, la fonction Φ doit satisfaire l'équation (2) :

$$(2) \quad n^2 I(\Phi) + f^{(0)} \frac{e}{m} (\vec{V} \times \vec{H}) \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{V}} = f^{(0)} \left(\frac{5}{2} - \frac{mV^2}{2T} \right) \vec{V} \cdot \frac{\partial \overline{\text{Log } T}}{\partial \vec{r}} - \frac{m}{T} (\vec{V} \vec{V}) : \frac{\partial \vec{v}^0}{\partial \vec{r}} \quad (1).$$

2. La solution de l'équation (2) peut être écrite sous la forme

$$\Phi = - \frac{1}{n} \vec{A} \cdot \frac{\partial \overline{\text{Log } T}}{\partial \vec{r}} - B : \frac{\partial \vec{v}^0}{\partial \vec{r}}.$$

Comme le second terme n'intervient pas dans les phénomènes de conductivité thermique, le problème consiste à déterminer le vecteur \vec{A} . Le cas

d'un champ magnétique perpendiculaire au gradient de la température a été étudié par Chapman et Cowling [(2), chap. 18]; l'objet de cette Note est l'étude du cas général. En écrivant le vecteur \vec{A} sous la forme (3), on obtient pour déterminer les coefficients $A^{(1)}$ et $\alpha = A^{(2)} + iHA^{(3)}$ les équations (4) :

$$(3) \quad \vec{A} = A^{(1)} \vec{V} + A^{(2)} (\vec{V} \times \vec{H}) + A^{(3)} (\vec{V} \times \vec{H}) \times \vec{H},$$

$$(4_1) \quad nI \{ A^{(1)} \vec{V} \} = f^{(0)} \left(\frac{mV}{2T} - \frac{5}{2} \right) \vec{V},$$

$$(4_2) \quad nI \{ \alpha \vec{V} \} - i \frac{eH}{m} f^{(0)} \alpha \vec{V} = \frac{e}{m} f^{(0)} A^{(1)} \vec{V}.$$

La solution de l'équation (4₁), qui correspond au cas des gaz non ionisés, peut être exprimée sous la forme d'une série de polynomes de Sonine : $A^{(1)} = \sum_{q=1}^{\infty} a_q^{(1)} S_{3/2}^{(q)}(s^2)$ où $\vec{s} = (m/2T)^{1/2} \vec{V}$. Les coefficients $a_q^{(1)}$ de la série sont déterminés par un système d'une infinité d'équations linéaires à une infinité d'inconnues. Le coefficient a_{11} et la fonction génératrice $g(\xi, \eta)$ dépendent de la loi d'interaction entre les ions :

$$(5_1) \quad \sum_{q=1}^{\infty} a_{pq} a_q^{(1)} \begin{cases} = -\frac{15}{4} & \text{si } p=1, \\ = 0 & \text{si } p \neq 1; \end{cases}$$

$$(6) \quad \begin{cases} a_{pq} = \iiint S_{3/2}^{(p)}(s^2) \vec{s} \cdot I \{ S_{3/2}^{(q)}(s^2) \vec{s} \} d\nu, \\ \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} a_{pq} \xi^p \eta^q = a_{11} g(\xi, \eta). \end{cases}$$

La solution de l'équation (4₂) peut, elle aussi, être exprimée sous la forme d'une série de polynomes de Sonine : $\alpha = \sum_{q=1}^{\infty} \alpha_q S_{3/2}^{(q)}(s^2)$. Les coefficients α_q sont encore déterminés par un système d'une infinité d'équations linéaires à une infinité d'inconnues

$$(5_2) \quad \sum_{q=1}^{\infty} a_{pq} \alpha_q - i \frac{eH}{m} \frac{{}_2\Gamma\left(p + \frac{5}{2}\right)}{\sqrt{\pi}} \frac{\alpha_p}{p!} = \frac{e}{m} \frac{{}_2\Gamma\left(p + \frac{5}{2}\right)}{\sqrt{\pi}} \frac{\alpha_p^{(1)}}{p!}.$$

3. Le flux thermique $\vec{q} = (m/2) \iiint f^{(0)} \Phi V^2 \vec{V} d\nu$ s'exprime par les relations (7) qu'on peut écrire sous la forme $\vec{q} = -[\lambda](\partial \vec{T} / \partial r)$. La conductivité thermique est ainsi représentée par un tenseur $[\lambda]$, qui est la somme d'un tenseur diagonal et d'un tenseur antisymétrique. Lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au gradient de la température, le tenseur diagonal est sphérique et l'on retrouve les résultats de Chapman et Cowling;

lorsque le champ magnétique est nul, le tenseur antisymétrique disparaît :

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} \vec{q} &= -\lambda_1 \frac{\partial \vec{T}}{\partial r} - \lambda_2 \left(\frac{\partial \vec{T}}{\partial r} \times \vec{H} \right) - \lambda_3 \left(\frac{\partial \vec{T}}{\partial r} \times \vec{H} \right) \times \vec{H}, \\ \lambda_1 &= -\frac{5T}{2m} a_1^{(1)}, \quad \lambda_2 - iH \lambda_3 = \frac{5T}{2m} \alpha_1; \end{aligned} \right.$$

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} a_{11} a_1^{(1)} &= -\frac{15}{4}, \quad a_{11} = 7,26 m^{-\frac{1}{2}}, \\ \left(a_{11} - \frac{15}{4} i \frac{eH}{m} \right) \alpha_1 &= \frac{15}{4} \frac{e}{m} a_1^{(1)}; \end{aligned} \right.$$

$$(9) \quad g_2(\xi, \eta) = \left\{ 1 - \frac{\xi + \eta}{2} \right\}^{-\frac{3}{2}} \frac{\xi \eta}{(1 - \xi \eta)^2} \left\{ 1 - \frac{\xi + \eta}{2} - \frac{\xi \eta}{8} + \frac{\xi \eta (\xi + \eta)}{4} + \frac{3}{8} \xi^2 \eta^2 \right\}.$$

Le calcul explicite du tenseur $[\lambda]$ exige la connaissance de la loi d'interaction entre les ions. A la loi d'interaction de Maxwell (force centrale inversement proportionnelle à la cinquième puissance de la distance), correspond une fonction génératrice ne dépendant que du produit $\xi \eta$; les résultats sont alors exprimés par les formules (8). A la loi d'interaction de Coulomb (force centrale inversement proportionnelle au carré de la distance) correspond la fonction génératrice $g_2(\xi, \eta)$ définie par la formule (9) ⁽³⁾. Le coefficient a_{11} est borné à condition d'adopter une distance d'écran (longueur de Debye); la conductivité thermique est alors déterminée par les systèmes (5₁) et (5₂) dont on peut seulement calculer des solutions approchées.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(¹) Le terme $I(\Phi)$ est défini dans la référence (²) [p. 85, équ. (3)]. La constante k de Boltzmann est supposée égale à l'unité.

(²) CHAPMAN et COWLING, *The mathematical theory of non-uniform gases*, seconde édition, troisième impression, Cambridge, 1958.

(³) S. BRAGINSKII, *Soviet Physics JETP*, 6, 1958, p. 358-369.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur une étude dilatométrique du gallium à la pression atmosphérique.* Note (*) de MM. **ANDRÉ DEFRAIN** et **ISRAËL EPELBOIN** présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons déjà signalé ⁽¹⁾ que le relevé des courbes d'analyse thermique nous avait permis de déceler une phase solide du gallium, instable à la pression atmosphérique et dont la température de fusion est $-17 \pm 1^\circ\text{C}$. Des études aux rayons X confirment l'existence de cette phase ⁽²⁾ de même que les mesures dilatométriques décrites dans cette Note.

Nous avons utilisé du gallium de pureté 99,9 % d'origine Péchiney, car il permet d'obtenir des courbes d'analyse thermique et de dilatation bien reproductibles. Le métal est décapé dans une solution bouillante d'acide chlorhydrique à 10 %, puis il est placé dans le réservoir d'un

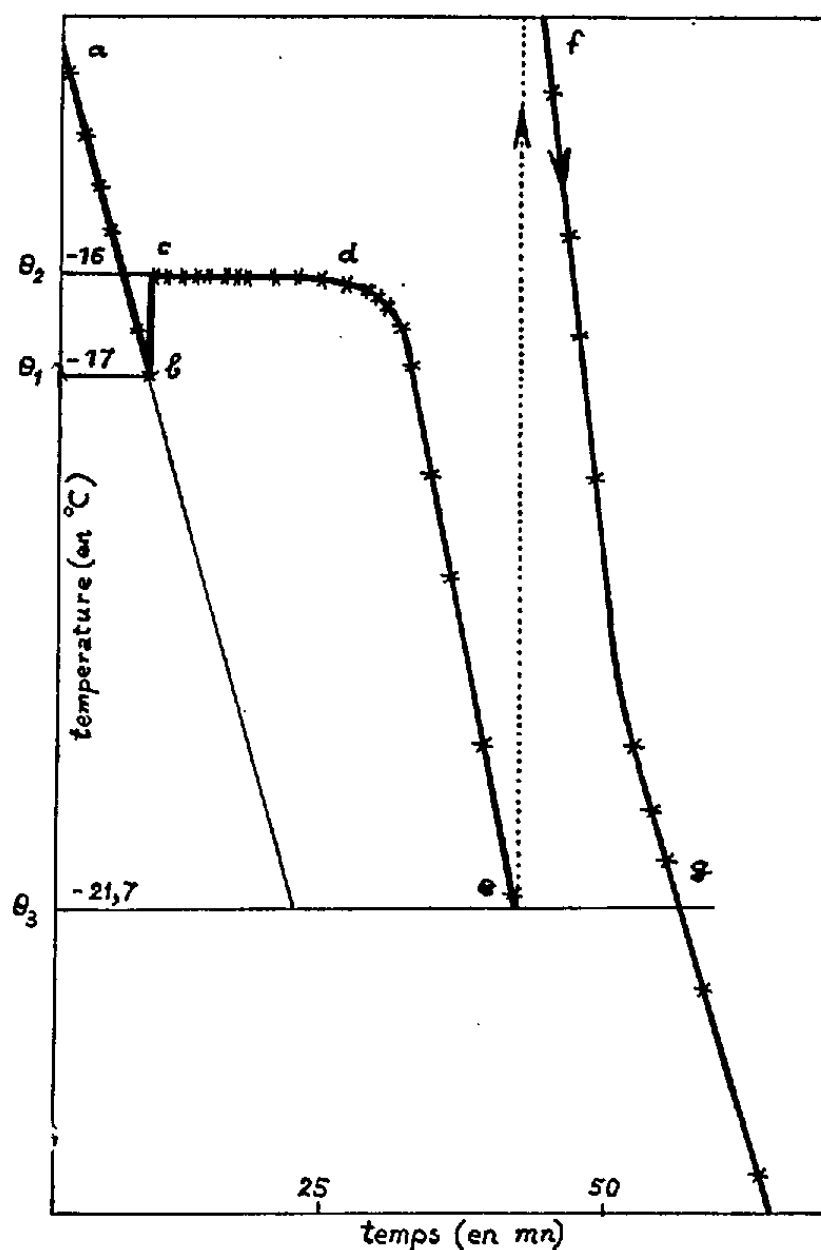


Fig. 1.

dilatometre à tige, le mouillant étant l'alcool éthylique; l'intervalle entre deux graduations de la tige correspond à 1 mm^3 . La soudure chaude d'un couple thermoélectrique cuivre-constantan plonge dans la masse du gallium.

La forme instable s'obtient par solidification d'une masse de métal surfondu amené à une température suffisamment basse à l'aide d'une chambre froide. Le refroidissement s'effectue à la vitesse approximative de $1^\circ\text{C}/5\text{ mn}$.

Nous donnons figure 1, une courbe d'analyse thermique obtenue dans ces conditions avec un échantillon de 11,67 g. La partie *ab* correspond au refroidissement du liquide surfondu; en *b* (température $\theta_1 = -17^\circ\text{C}$), la surfusion cesse et la chaleur dégagée fait remonter la température. Le palier *cd* (température $\theta_2 = -16^\circ\text{C}$) correspond à la solidification du liquide surfondu; en *d* la solidification est terminée et le solide instable se refroidit suivant la portion *de* de la courbe jusqu'à $\theta_3 = -21^0,7\text{C}$.

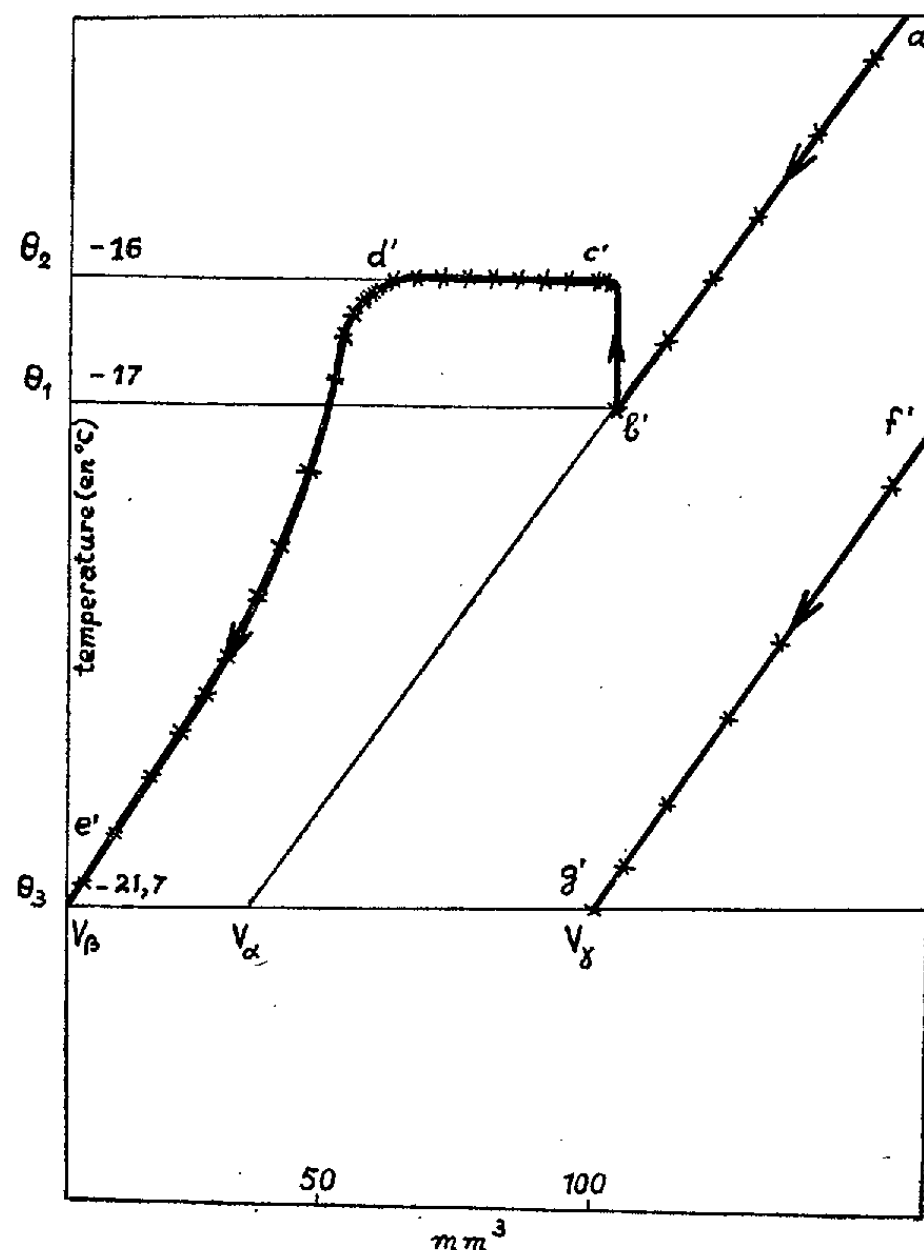


Fig. 2.

En *e*, la phase instable se détruit brutalement pour donner la forme stable et la chaleur libérée par la transformation provoque une forte élévation de température suivant *ef*; ensuite le solide se refroidit suivant *fg*. Nous avons tracé en pointillé les parties de la courbe sur lesquelles nous manquons de points expérimentaux par suite de la rapidité des variations de température.

Lorsqu'on relève, en même temps que la courbe d'analyse thermique, la courbe donnant le volume total alcool-gallium en fonction de la température, on obtient celle de la figure 2. La portion rectiligne $a'b'$ correspond à l'abaissement de température de l'alcool et du métal surfondu; elle s'interrompt lorsque la surfusion cesse, à $\theta_1 = -17^\circ\text{C}$. Par extrapolation linéaire jusqu'à la température θ_3 , on connaît le volume V_α qu'on relèverait en maintenant le métal en surfusion à cette température. La

portion $b'c'$ correspond à la brusque élévation de température indiquée par le segment bc de la figure 1. Suivant $c'd'$, la température ne varie pas puisqu'il y a solidification, mais le volume total diminue notablement; la forme solide instable est donc plus dense que le liquide surfondu. Suivant $d'e'$, il y a une diminution de volume causée par l'abaissement de température de la phase instable; à la température θ_3 , l'ensemble phase instable-alcool occupe le volume V_β . La très rapide élévation de température due à la transformation de la forme instable en forme stable ne permet pas de suivre les variations de volume, mais quand le gallium stable se refroidit, on peut de nouveau suivre la diminution du volume alcool-gallium stable indiquée par la droite $f'g'$; à la température θ_3 , ce volume est égal à V_γ . La transformation du gallium instable en gallium stable se fait avec augmentation de volume puisque le rapport $(V_\gamma - V_\beta)/m$ (m étant la masse du gallium), égal à la différence des volumes spécifiques à la température θ_3 , est positif. Nous trouvons une différence du même ordre de grandeur que celle indiquée par Bridgman ⁽³⁾ ($0,0098 \text{ cm}^3/\text{g}$) pour les deux phases solides aux pressions supérieures à $12\,000 \text{ kg/cm}^2$.

m	$\frac{V_\gamma - V_\beta}{m}$	$\frac{V_\gamma - V_\alpha}{m}$	m	$\frac{V_\gamma - V_\beta}{m}$	$\frac{V_\gamma - V_\alpha}{m}$
(g).	(cm^3/g).	(cm^3/g).	(g).	(cm^3/g).	(cm^3/g).
3,88.....	0,0082	-	10,00.....	0,0087	0,0056
4,32.....	0,0085	0,0059	10,46.....	0,0082	0,0058
5,61.....	0,0082	0,0059	11,18.....	0,0085	0,0062
7,05.....	0,0081	0,0056	11,67.....	0,0082	0,0056
8,77.....	0,0085	-	11,87.....	0,0084	0,0059

Le tableau ci-dessus présente les valeurs $(V_\gamma - V_\beta)/m$ et $(V_\gamma - V_\alpha)/m$ obtenues avec des masses de gallium comprises entre 3,88 et 11,87 g. En utilisant les données de Richards et Boyer ⁽⁴⁾ on trouve par extrapolation linéaire que la masse spécifique du gallium stable est $5,92 \text{ g/cm}^3$ à -23°C . Ceci nous permet de calculer celle de la forme instable à partir des valeurs de $(V_\gamma - V_\beta)/m$; on trouve $6,23 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$. De façon similaire, en tenant compte des valeurs de $(V_\gamma - V_\alpha)/m$, nous avons calculé que la masse spécifique du liquide à -23°C était $6,135 \pm 0,015 \text{ g/cm}^3$. On obtient pratiquement la même valeur avec les données de Hoather et Spells.

Des mesures conductimétriques, que nous décrirons par ailleurs, révèlent que la résistance du métal liquide diminue de moitié environ lorsque le gallium se solidifie sous sa forme instable. Les propriétés thermodynamiques et électriques de cette nouvelle forme l'apparentent donc à la plupart des métaux, ce qui n'est pas le cas de la forme stable.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) A. DEFRAIN, I. EPELBOIN et M. ERNY, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1486.

(2) H. CURIEN, A. DEFRAIN et A. RIMSKY (inédit).

(3) P. W. BRIDGMAN, *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 893.

(4) RICHARDS et BOYER, *J. Amer. Soc.*, 43, 1921, p. 280.

MAGNÉTISME. — *Résonance magnétique en champ faible de l'ion nitrosodisulfonate. Étude des solutions concentrées.* Note (*) de MM. **YOU-HING TCHAO** et **JACQUES HERVÉ**, présentée par M. Louis de Broglie.

INTRODUCTION. — Nous avons décrit précédemment ⁽¹⁾ des expériences de résonance magnétique portant sur des solutions de l'ion nitrosodisulfonate $\text{ON}(\text{SO}_3)_2^-$. Nous rapportons les résultats obtenus avec les solutions les plus diluées (molarité inférieure à 0,02) qui donnent la structure

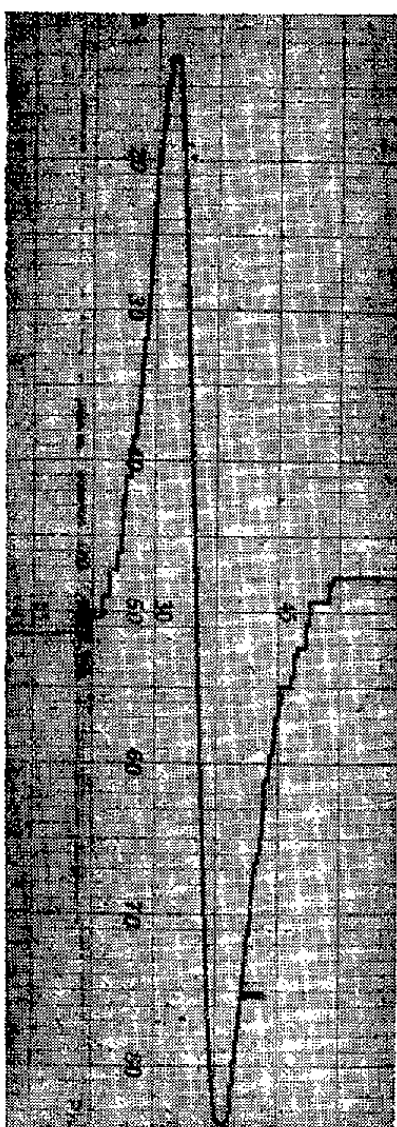


Fig. 1. — Dérivée de la courbe d'absorption enregistrée au « lock-in ». Les abscisses ne sont pas rigoureusement proportionnelles aux champs magnétiques. Le champ magnétique varie entre 4 et 40 Oe. La fréquence est 10 MHz, la concentration 0,16 M.

à trois pics prévue par la théorie.

Nous avons complété ce travail en étudiant avec le même appareillage, des solutions plus concentrées pour lesquelles les trois pics fusionnent en une raie unique (*fig. 1*).

PRÉPARATION DES SOLUTIONS. — Nous disposons du nitrosodisulfonate de potassium dont la solution aqueuse se sature à la concentration de 0,1 mole/l. Pour étudier l'influence de la concentration dans un domaine plus large, nous avons préparé le sel de sodium qui se sature beaucoup moins vite. Nous avons opéré par échange de cations ⁽²⁾ avec le sel de potassium et avons pu ainsi étudier des solutions dont la molarité atteignait 0,5 M.

RÉSULTATS. — *Position de la raie.* — Sur la figure 2 sont tracées en pointillés les courbes théoriques donnant les fréquences des transitions $1 \leftrightarrow 2$, $2 \leftrightarrow 3$, $3 \leftrightarrow 4$, $5 \leftrightarrow 6$ [les notations restent les mêmes que dans (1)].

Sur le même graphique nous avons porté nos résultats expérimentaux. On voit que la raie se situe, pour les plus faibles fréquences utilisées, à une position intermédiaire entre les différentes transitions calculées.

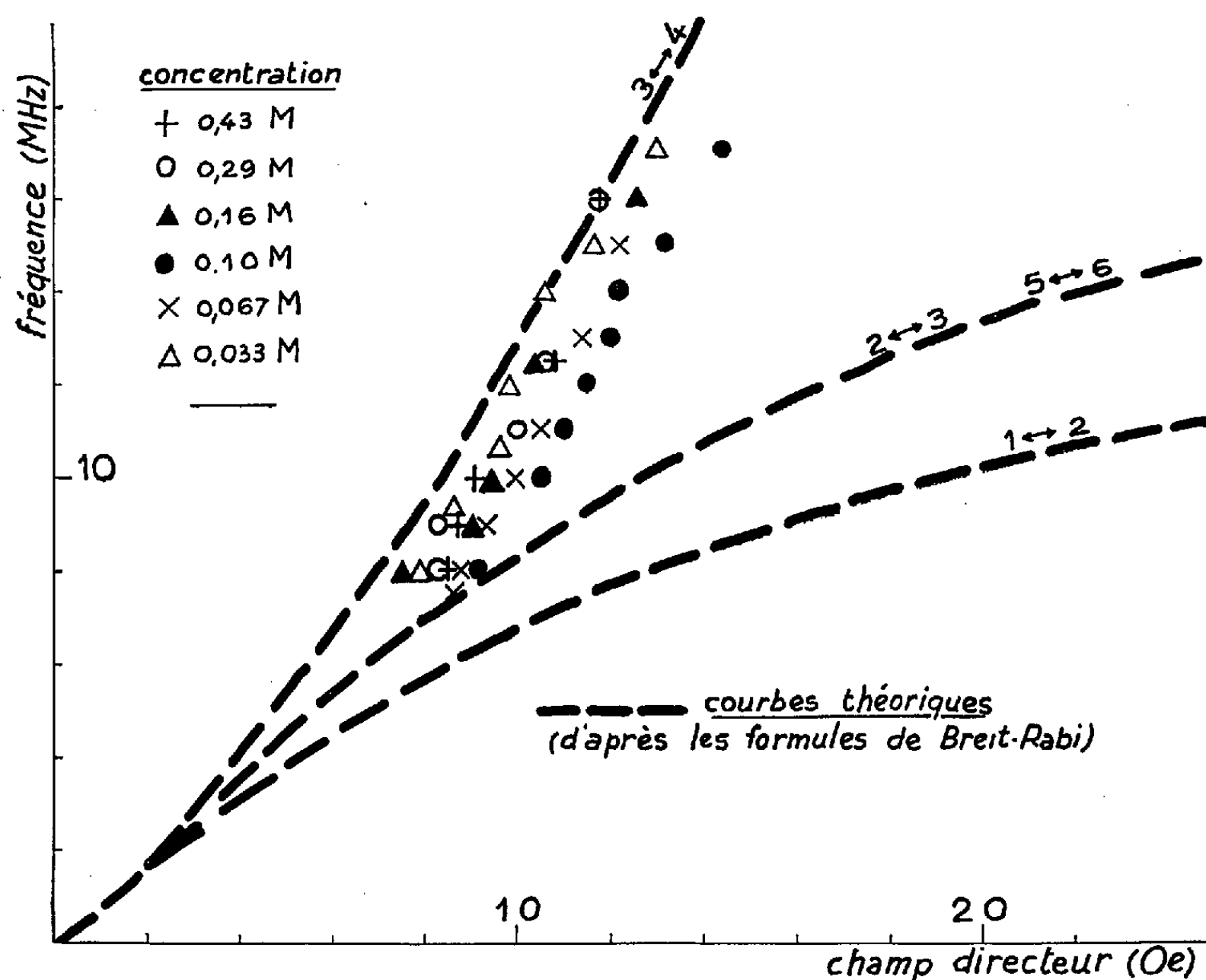


Fig. 2.

Elle tend ensuite à se confondre avec les valeurs théoriques de la transition $3 \leftrightarrow 4$. Ceci peut s'interpréter de la façon suivante : lorsque les champs de résonance sont nettement inférieurs à 19,5 Oe (\vec{I} et \vec{J} couplés), les trois raies ont des intensités à peu près égales et elles fusionnent en une raie unique située en leur barycentre. Quand le champ de résonance augmente, la raie se rapproche de la fréquence de transition $3 \leftrightarrow 4$:

a. parce que les deux autres raies s'affaiblissent par suite du découplage de \vec{I} et \vec{J} ;

b. parce que l'écart entre les fréquences de transition augmente et que la fusion des raies est moins complète.

Largeur et forme des raies. — La figure 3 donne la variation de la largeur de raie (comptée entre points d'inflexion de la courbe d'absorption) en fonction de la concentration.

Pour les plus fortes concentrations, la raie commence à se rétrécir. Il s'agit d'un « rétrécissement par échange » analogue à celui noté en résonance électronique à 9 000 MHz ⁽²⁾. Cet effet d'échange est confirmé par la forme lorentzienne de la raie (*fig. 4 b*).

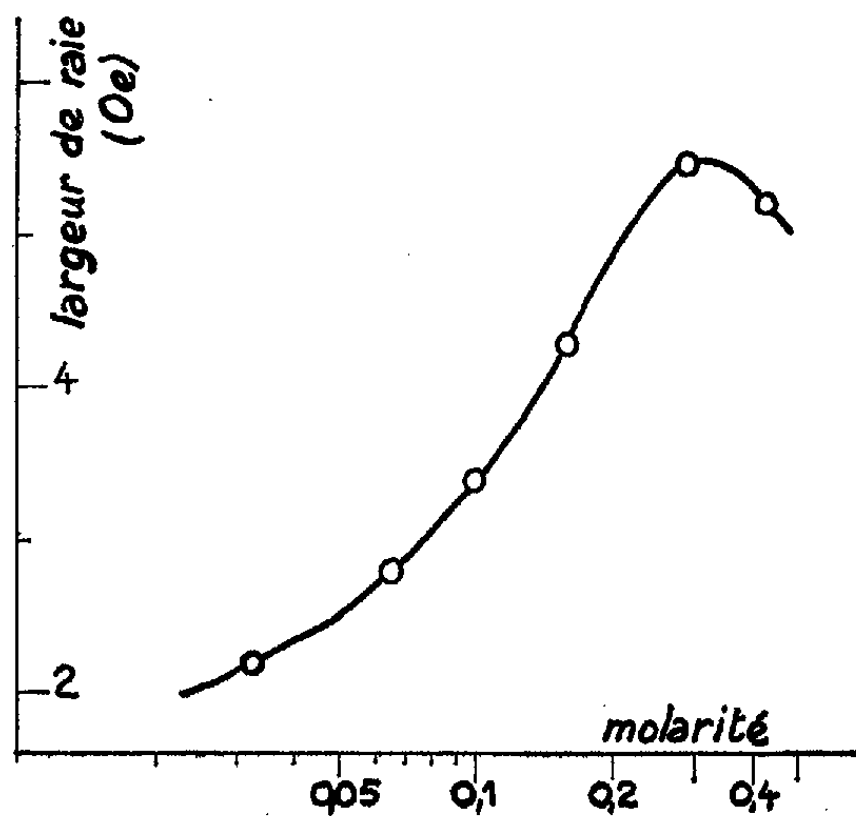


Fig. 3.

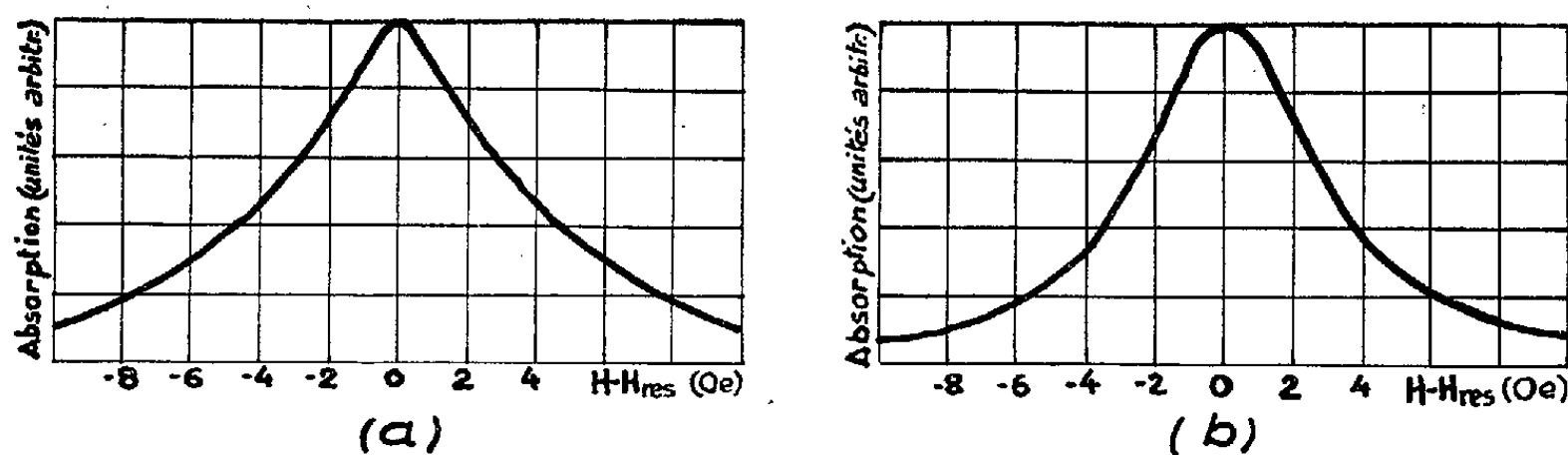


Fig. 4. — Évolution de la forme de raie en fonction de la concentration :
 a. concentration 0,067 M; b. concentration 0,16 M; la fréquence est 10 MHz dans les deux cas.

Aux concentrations plus faibles (0,02 à 0,1 M), la forme de raie s'écarte nettement de la forme de Lorentz (*fig. 4 a*). Une fois intégré, le signal donne une courbe d'absorption pointue au centre et très étendue dans les ailes. Ceci est dû à la fusion incomplète des trois raies composantes.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) Y. H. TCHAO et J. HERVÉ, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3696.

(2) J. MICHOT, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1958.

(Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne, B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses.)

MAGNÉTISME. — *Mesure des susceptibilités du sulfate de vanadyle et de ses produits de décomposition thermique.* Note (*) de M. JEAN ROCH, présentée par M. Louis de Broglie.

On détermine : *a.* la variation de susceptibilité du sulfate de vanadyle pendant sa décomposition thermique; *b.* les susceptibilités magnétiques du sulfate de vanadyle et de l'oxyde vanadique.

Nous avons montré ⁽¹⁾ comment l'étude de la résonance paramagnétique électronique du sulfate de vanadyle cristallisé $\text{SO}_4\text{VO} \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$ permettait d'atteindre les susceptibilités transversales H. F., et par là même de mettre en évidence les produits obtenus dans la décomposition thermique, hydrates intermédiaires à 3 et 1 mole d'eau, sel anhydre, puis oxyde vanadique V_2O_5 . Il a paru intéressant de contrôler ces résultats en mesurant directement les susceptibilités longitudinales statiques.

TABLEAU II.

Moment magnétique des sulfates de vanadyle.

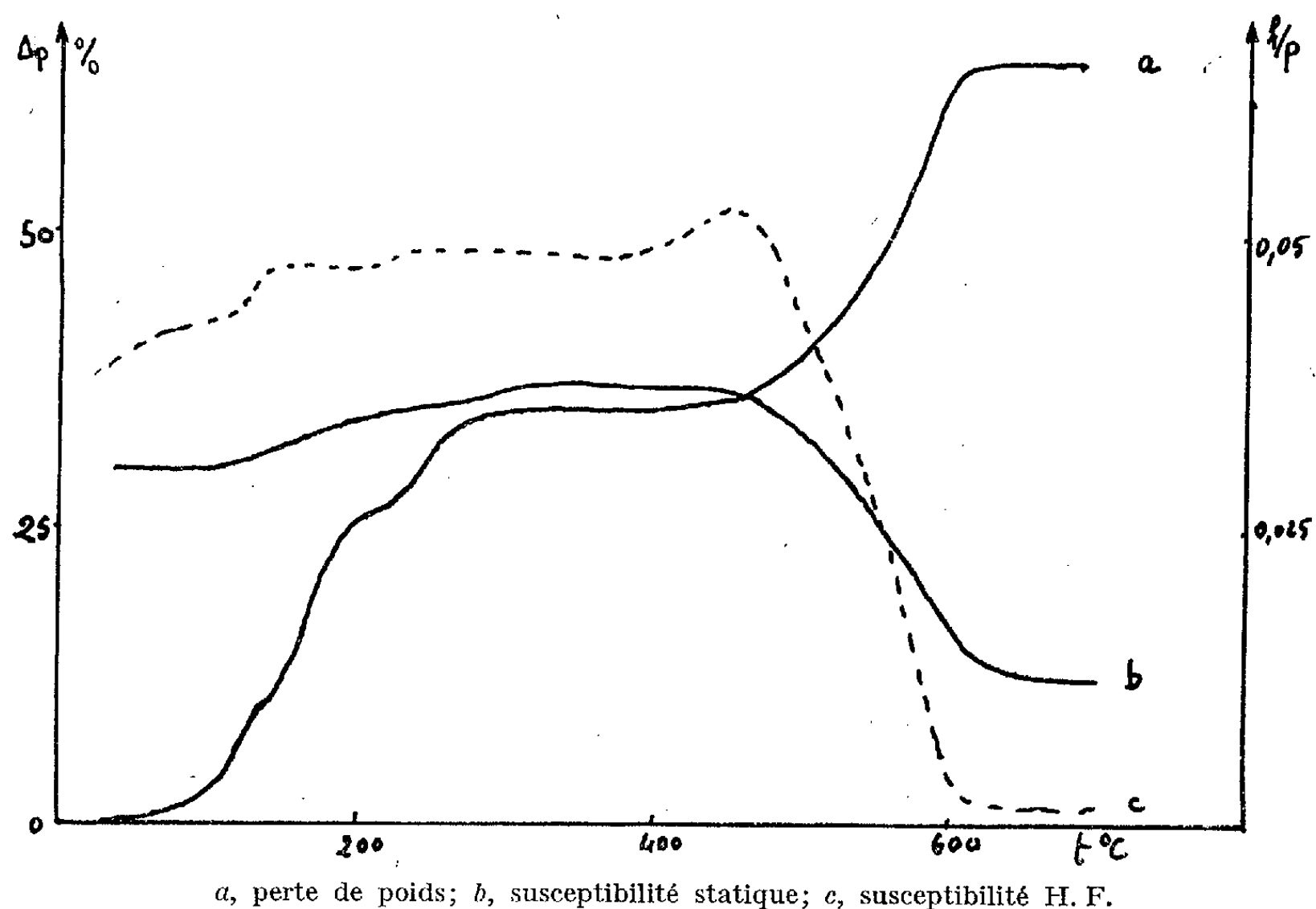
Température de chauffe (°C).	Produit obtenu.	Masse molaire.	Constante C.	Moment mesuré.
106.....	} $\text{SO}_4\text{VO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	217	{ 1,76.10 ⁻³	1,74
120.....			{ 1,95 »	1,83
140.....	} $\text{SO}_4\text{VO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	181	{ 2,04 »	1,71
210.....			{ 2,35 »	1,83
300.....	} SO_4VO	163	{ 2,5 »	1,8
380.....			{ 2,3 »	1,72

1. MODE OPÉRATOIRE. — Nous avons utilisé la méthode de Faraday : L'échantillon, contenu dans une nacelle en verre, est suspendu sous le plateau d'une balance Mettler à un seul plateau, au 1/10^e de milligramme (on peut apprécier le 1/20^e de milligramme). Il est placé dans l'entrefer d'un électroaimant muni de pièces polaires cylindriques tronquées, dans la région où le produit $H(\partial H/\partial z)$ est maximum. Il en résulte une variation de poids $f = \chi H (\partial H/\partial z)$ qu'on évalue en tenant compte d'un facteur correctif dû au diamagnétisme du verre. Les mesures sont faites par comparaison avec le sulfate de cuivre cristallisé pour lequel nous avons pris $\chi = 5,9 \cdot 10^{-6}$ C. G. S. ⁽²⁾. Dans ces conditions nous avons vérifié que la sensibilité dans la mesure de f , soit 0,1 à 0,2 mg correspond à l'erreur magnétique provenant de la variation spatiale du produit $H (\partial H/\partial z)$ sur le volume de notre échantillon. La précision de la mesure est donc de 0,2 mg sur une force qui est, pour le sulfate de vanadyle, de 10 à 20 mg, soit 1 à 2 %.

Entre la substance et les pièces polaires, se trouve le dispositif permettant de faire varier la température : pour l'étude de la décomposition

thermique, un four asservi à un programme permet de faire varier la température, linéairement en fonction du temps, jusqu'à 700° en 1 h 30 mn. Pour l'étude des susceptibilités entre 100° K et la température ordinaire, on emploie un tube de laiton contenu dans un récipient isolant en polythène soufflé et refroidi préalablement à l'azote liquide; on suit le réchauffement du produit à l'aide d'un thermocouple. Pour éviter la condensation d'humidité, on isole le tube de l'air par un rideau d'azote sec.

2. ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU SULFATE DE VANADYLE.
— Nous suivons simultanément, en fonction de la température, le poids de la substance sans champ magnétique, et avec un champ magnétique



de l'ordre de 6 000 gauss. Il est nécessaire de déterminer un très grand nombre de points, car les courants de convection du four d'une part, les irrégularités de la décomposition chimique d'autre part, conduiraient parfois à des valeurs aberrantes pour la force magnétique, surtout en dehors des paliers. Les courbes de la figure reproduisent : a. la perte de poids en pour-cent; b. la variation du quotient f/p , proportionnel à la susceptibilité de la substance. On retrouve bien sur ces deux courbes les mêmes discontinuités qui avaient été observées en H. F. sur la courbe c, donnée précédemment; il faut noter cependant qu'ici les résultats sont moins précis que ceux obtenus par la résonance paramagnétique électronique ⁽¹⁾ et que l'exaltation de susceptibilité au début de la transformation en V_2O_5 ne se retrouve pas.

3. ÉTUDE DE LA SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE DES CORPS PURS CORRESPONDANT AUX PALIERS DE L'ANALYSE THERMIQUE PONDÉRALE. — *a. Sulfates de vanadyle.* — Dans le domaine étudié, de 100 à 300° K environ, la susceptibilité longitudinale statique peut se mettre sous la forme $\chi = C/T$, et de la valeur de C on peut déduire le moment magnétique, exprimé en magnétons de Bohr $\mu = B^{-1} \sqrt{3RCM}$ (B, magnéton de Bohr pour la mole; R, constante des gaz parfaits; M, masse moléculaire). Les résultats expérimentaux rassemblés dans le tableau II mènent à adopter comme valeur moyenne du moment magnétique mesuré $1,77 \pm 0,04$. La valeur théorique, $\mu = g \sqrt{J(J+1)}$ serait, en supposant les orbites bloquées, donc $J = 1/2$, $g = 2$, $\mu = 1,73$, compatible avec nos mesures.

b. Oxyde vanadique. — Pour le dernier palier, de 600 à 650° C, nous obtenons une valeur de la susceptibilité indépendante de la température, à la précision de nos mesures, qui n'est ici que de 10 %, car χ est plus faible. Or il est déjà connu que l'oxyde vanadique V_2O_5 présente justement ce comportement ⁽³⁾ bien que cette référence ne donne pas la valeur de la susceptibilité observée. Les valeurs obtenues par nous pour SO_4VO , 600° ($1,4 \pm 0,15 \cdot 10^{-6}$) et SO_4VO , 650° ($1,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$) ont donc dû être comparées à des mesures nouvelles que nous avons effectuées sur V_2O_5 obtenu par calcination du vanadate; ces dernières fournissent la valeur $1,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$ et montrent qu'à 650° C le sulfate de vanadyle est devenu V_2O_5 , mais qu'à 600° C il reste encore une faible proportion de sulfate non transformé.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) ROCH, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3549.

(2) C. D. HODGMAN, *Handbook of chemistry and physics*, p. 2441.

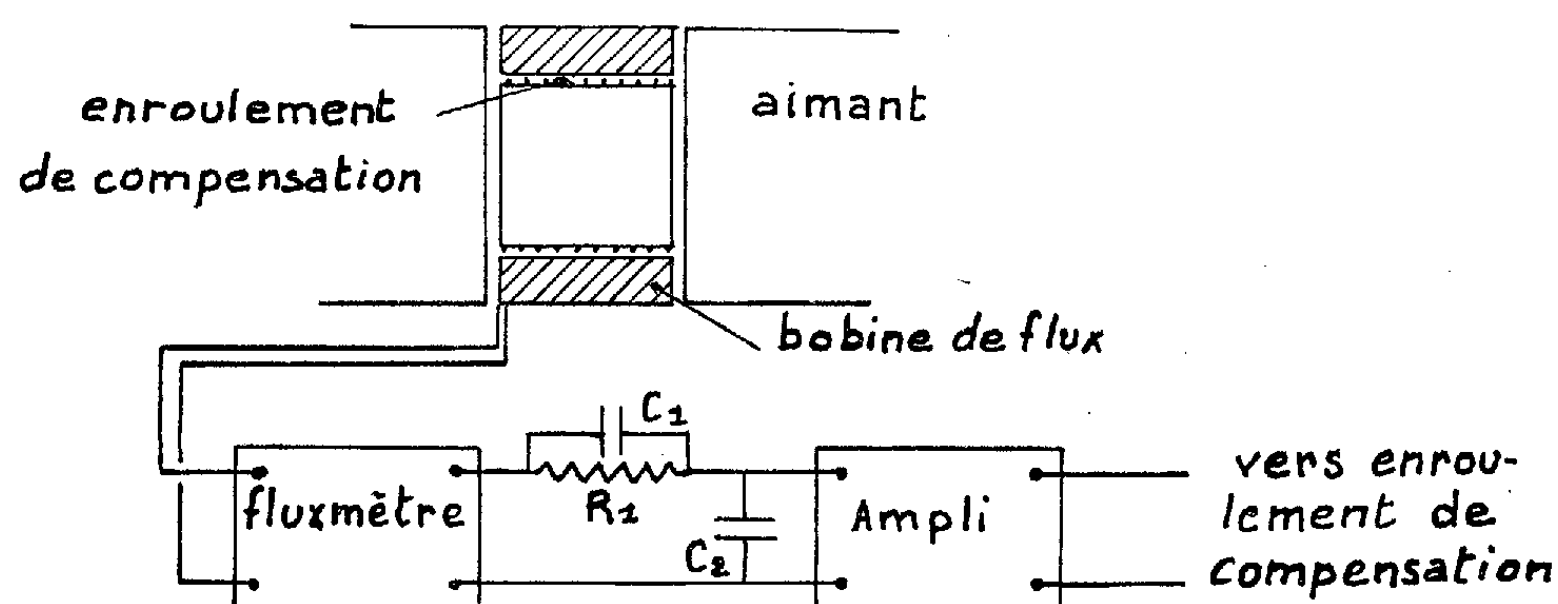
(3) H. BIZETTE, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 161. *Selwood Magnetochemistry*, p. 329.

(École Normale Supérieure de Saint-Cloud, Seine-et-Oise
et Laboratoire d'Électronique, B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses.)

MAGNÉTISME. — *Mesure absolue de la susceptibilité magnétique par une méthode d'induction quasi statique.* Note de M^{lle} MARIE-CLAUDE MESNAGE, MM. PIERRE GRIVET et MICHEL SAUZADE, présentée par M. Louis de Broglie.

a. Principe de la méthode. — Un récipient cylindrique R est placé dans l'entrefer d'un aimant permanent, l'axe du cylindre étant confondu avec l'axe des pièces polaires. Sur la paroi extérieure de ce récipient, on a bobiné un solénoïde à une seule couche de section S et de longueur L, comportant N spires de fil.

Le récipient étant préalablement vidé, on introduit l'élément à étudier et l'on mesure le courant de compensation i , qu'il faut envoyer dans le



$$C_1 = 0,1 \mu F \quad R_1 = 220 K\Omega \quad C_2 = 60 \mu F$$

solénoïde pour que l'induction dans l'entrefer reste constante. On a alors équivalence entre le moment \mathcal{M}_ν dû à la susceptibilité magnétique de l'élément introduit et le moment du solénoïde en u. é. m. C. G. S. :

$$\mathcal{M}_\nu = NSi \quad \text{et comme} \quad \chi_\nu = \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H}$$

on obtient

$$(1) \quad \chi_\nu = \frac{NSi}{\nu H},$$

$NS\nu$ et H étant connus, la mesure de i permet donc de déterminer χ_ν .

L'induction est maintenue constante par un dispositif d'asservissement.

b. Dispositif d'asservissement (fig. 1). — Deux bobines reliées à un fluxmètre électronique photoélectrique ⁽¹⁾ entourent le récipient et le solénoïde. Toute variation d'induction dans l'entrefer se traduit par une tension aux bornes de sortie du fluxmètre dans la limite où la tension induite est supérieure au bruit d'entrée du fluxmètre (voir § c). Cette tension convenablement amplifiée est appliquée aux bornes du solénoïde dans un

sens tel que le courant qui en résulte annule la variation d'induction : le fluxmètre travaille donc comme un appareil de zéro et son étalonnage n'intervient pas.

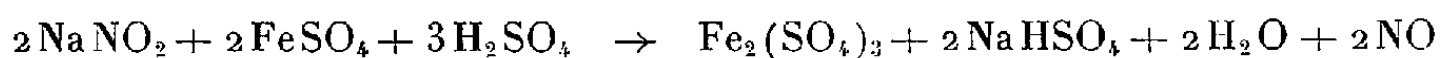
Le circuit correcteur $R_1C_1C_2$ a été introduit pour éviter les oscillations du système asservi.

c. Sensibilité. — La sensibilité du dispositif de mesure est pratiquement limitée par la sensibilité du fluxmètre. Cette dernière est très grande car le bruit d'entrée du fluxmètre est de quelques millimicrovolts.

Nous avons vérifié que la sensibilité était suffisante pour mesurer le moment d'un volume d'oxygène de 184 cm^3 dans un champ de 1900 Oe à 2 % près, en mesurant un moment créé par un courant d'intensité connue. La méthode est donc applicable à la mesure du paramagnétisme du gaz et des liquides, et au diamagnétisme des liquides.

d. Résultats. — Nous avons effectué des mesures sur O_2 et NO , à la température ordinaire. L'oxygène industriel préparé par électrolyse a une susceptibilité, par unité de volume, de $1,36 \pm 0,03 \cdot 10^{-7}$ à 26° sous une pression de 760 mm Hg . Ce résultat conduit à une constante de Curie $\chi_m T$ de 0,999.

La susceptibilité de NO préparé à partir de la réaction



puis convenablement purifié est de $0,58 \pm 0,04 \cdot 10^{-7}$ à 25°C sous 760 mm Hg .

L'erreur de mesure provient principalement de l'erreur de lecture sur le courant de compensation i rendue imprécise par l'instabilité de l'aimant et de l'amplificateur. La variation de température due à la détente du gaz est négligeable.

(¹) M. SAUZADE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 727.

(Laboratoires de Recherches de la R. N. U. R., Boulogne-Billancourt et
Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne B. P. n° 9,
Fontenay-aux-Roses.)

MAGNÉTISME. — *Contribution à l'étude des propriétés magnétiques du p-azoxyanisol*. Note (*) de MM. **PIERRE BÉDOS**, **CONSTANTIN ELEFTHERIOU** et **NICOLAS PERAKIS**, transmise par M. Gabriel Foëx.

La phase mésomorphe issue du solide semble subir une transformation (119-120°) qu'ignore la même phase issue du liquide, qui se solidifie à 93°C. L'anisotropie obtenue par cristallisation de la substance dans un champ magnétique croît avec l'intensité du champ jusqu'à une limite, non atteinte ici, et disparaît par clarification.

1. Le *p*-azoxyanisol, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{N}_2\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, présente, au-dessus du point de fusion, une phase mésomorphe du type nématique, structure à fils, dont le comportement magnétique a été mis en évidence par G. Foëx ⁽¹⁾. Une étude thermomagnétique détaillée de ce même composé est résumée dans cette Note.

2. Le *p*-azoxyanisol, obtenu par réduction du *p*-nitranisol par l'alcool méthylique et la soude, a été l'objet d'une purification très soignée; il était caractérisé par son point de fusion, F 116-117° C, et son point de clarification, K 133-134° C. Deux échantillons ont été étudiés à deux ans d'intervalle sitôt après leur préparation, le second plus complètement. Jaune clair, finement polycristallin, il était isotrope par compensation, sa susceptibilité à la température ambiante demeurant inchangée, à moins de 1 % près, quand le cylindre de quartz qui le contenait était tourné de 90° autour de son axe perpendiculairement au champ : $\chi_r = \chi_1 - \chi_2 = 0$. Une légère sensibilité au champ ne serait pas exclue des phases solide et nématique :

Susceptibilité spécifique : $-\chi \cdot 10^7$.				
$t(^{\circ}\text{C})$.	H = 7 550 Oe.	H = 6 800 Oe.	H = 5 500 Oe.	
14.....	6,45	6,47	6,38	Phase solide
89.....	6,20	6,18	6,14	»
100.....	6,14	6,11	6,04	»
111.....	6,05	6,00	5,92	»
114.....	6,17	6,17	6,06	»
119,5.....	5,23	5,14	5,04	Phase nématique
154.....	6,25	6,24	6,26	Phase liquide

Deux masses de 0,35 g du même échantillon, l'une d'elles servant de témoin, avaient été scellées sous vide dans deux ampoules de quartz de comportement thermomagnétique connu. Les susceptibilités étaient mesurées par la méthode de Faraday, par rapport à l'eau : $\chi = -7,20 \cdot 10^{-7}$.

Les susceptibilités du graphique ont été obtenues dans un champ de 7 550 Oe et corrigées de l'action magnétique de l'air ⁽²⁾, qui, de la température ambiante à 150° C, représente 4 à 2 % de la valeur mesurée. Bien plus considérables peuvent être les différences de susceptibilité entre échantillons préparés et étudiés dans les mêmes conditions. Si l'on ajoute que le diamagnétisme du solide augmente légèrement après chaque clari-

invariablement à 93° , et la substance recouvrant brusquement l'état solide. L'intervalle ($133 \rightarrow 93^{\circ}$) ignore les températures 119 , 117 et 107° ; en particulier, la phase mésomorphe issue du liquide ne présente pas la transformation (119°), changement de structure peut-être, de la même phase issue du solide. La température 93° serait la température de solidification de la substance clarifiée, le premier cristal liquide apparaissant dans le solide à 117° .

4. En faisant cristalliser dans un champ magnétique de $12\,600$ Oe de l'azoxyanisole fondu, Foëx a obtenu un solide ayant une forte anisotropie : $\chi_r = 1,47 \cdot 10^{-7}$, avec $\chi_1 = -4,53 \cdot 10^{-7}$ et $\chi_2 = -6,00 \cdot 10^{-7}$, susceptibilités mesurées respectivement dans la position où la substance a été cristallisée et dans celle obtenue par une rotation de 90° du cylindre autour de son axe. Voici les valeurs de $\chi_r \cdot 10^7$ que nous avons obtenues par refroidissement depuis $t_k \geq 120^{\circ}$, respectivement dans 25 , $4\,600$, $7\,550$ et $24\,000$ Oe : 0 , $0,26$, $0,33$, $0,62$. On aurait un χ_r maximum de $0,8 \cdot 10^{-7}$ dans un champ de 50 à $60\,000$ Oe. Ajoutons que la température efficace de refroidissement est celle du minimum de susceptibilité (119 - 120°) : dans $7\,550$ Oe, nul pour $t_k = 97^{\circ}$, χ_r n'a pas augmenté pour $t_k = 140^{\circ}$.

Les courbes $A'B'm'C'$ et $A''B''C''$ expriment dans l'intervalle ($15 \rightarrow 117^{\circ}$) la variation de la susceptibilité χ_1 du solide cristallisé respectivement dans $7\,550$ et $24\,000$ Oe, la variation correspondante de χ_2 étant représentée dans les deux cas par la courbe $ABmC$ ($\chi = \chi_1 = \chi_2$) : le minimum observé sur celle-ci, déjà très atténué sur $A'B'm'C'$, est à peine perceptible sur $A''B''C''$, qui traduit un diamagnétisme presque indépendant de la température. L'anisotropie provoquée par trempe thermomagnétique n'est pas stable; elle l'est d'autant moins qu'elle est plus forte : elle diminue avec le temps (points a et b), jusqu'à disparition totale peut-être, obtenue par clarification.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) *J. Phys. Rad.*, 10, 1929, p. 421.

(2) D'après la relation $\chi_0 = 0,0022 \text{ T}^{-2}$, dont la constante a été déterminée en mesurant à 15°C la susceptibilité de la substance successivement dans l'air et l'hydrogène.

(3) Peut-être par suite de la formation d'une trace de cette impureté organique rougeâtre éliminée par chromatographie du premier échantillon.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la réalisation de lentilles magnétiques quadrupolaires sans fer.* Note (*) de MM. ALBERT SEPTIER et GERMAIN CHARTIER, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous étudions des distributions de champ magnétique à symétrie quadrupolaire réalisées grâce à des courants linéaires ou des nappes de courant. Cette dernière solution conduit à une approximation satisfaisante de la distribution idéale à gradient radial constant, et permet d'envisager la construction de lentilles à focalisation forte sans fer.

1. *Induction magnétique d'un système de quatre fils parallèles disposés en carré.* — Les quatre fils, placés à la distance a de O (fig. 1) transportent des courants égaux : $+I_1$ en A et B , $-I_1$ en C et D . En un point $P(X, Y)$:

$$(1) \quad B_x = \frac{\mu_0 I_1}{2\pi} \left[\frac{a-Y}{X^2 + (a-Y)^2} - \frac{a+Y}{X^2 + (a+Y)^2} + \frac{Y}{Y^2 + (a+X)^2} + \frac{Y}{Y^2 + (a-X)^2} \right]$$

et on a une expression identique pour B_y en échangeant Y et X .

Dans les plans de symétrie, on aurait par exemple :

$$(2) \quad \text{sur } OX, \quad B_x = 0 \quad \text{et} \quad B_y = \frac{2\mu_0 I_1}{\pi a^2} X \left[1 - \left(\frac{X}{a} \right)^4 \right]^{-1},$$

soit

$$B_y = \frac{2\mu_0 I_1}{\pi a^2} X \left[1 + \left(\frac{X}{a} \right)^4 + \left(\frac{X}{a} \right)^8 + \dots \right]$$

au voisinage de l'axe, et la même loi pour B_x sur OY , où B_y est nul.

Dans les plans Ox et Oy , $B_x = B_y$; le champ est radial, et l'on a

$$(3) \quad B_x = \frac{2\mu_0 I_1}{\pi a^2} x \left[1 + \left(\frac{x}{a} \right)^4 \right]^{-1}$$

ou

$$(4) \quad B_x = \frac{2\mu_0 I_1}{a^2} x \left[1 - \left(\frac{x}{a} \right)^4 + \left(\frac{x}{a} \right)^8 + \dots \right] \quad \text{près de } O.$$

L'induction B varie linéairement avec la distance à l'axe lorsque celle-ci est très faible, et le gradient radial est le même dans toutes les directions : $B' = 2\mu_0 I_1 / \pi a^2$. B croît sur OX et OY lorsqu'on s'éloigne de l'axe, et décroît sur Ox et Oy .

2. *Induction magnétique de quatre nappes de courant de largeur finie disposées en carré* (fig. 2). — Les nappes $A_1 A_4$ et $A_2 A_3$ transportent un courant total $+I_2$ et les nappes $A_1 A_2$ et $A_3 A_4$ un courant $-I_2$; la densité de courant est constante. L'induction en P est telle que

$$(5) \quad \begin{cases} B_x = \frac{\mu_0 I_2}{4\pi a} \left[(\alpha_3 + \alpha_4) - (\alpha_1 + \alpha_2) + \text{Log} \frac{PA_1}{PA_3} \frac{PA_4}{PA_2} \right], \\ B_y = \frac{\mu_0 I_2}{4\pi a} \left[(\alpha_3 + \alpha_2) - (\alpha_1 + \alpha_4) - \text{Log} \frac{PA_1}{PA_3} \frac{PA_2}{PA_4} \right]. \end{cases}$$

Ces expressions sont très simples dans les plans de symétrie du système. Si l'on pose $X/a = u$, on a sur OX par exemple :

$$(6) \quad B_x = 0 \quad \text{et} \quad B_y = \frac{\mu_0 I_2}{4\pi a} \left[2 \operatorname{arc} \operatorname{tg} u + \operatorname{Log} \left(1 + \frac{4u}{2 + u^2 - 2u} \right) \right],$$

soit, près de O :

$$B_y = \frac{\mu_0 I_2}{\pi a^2} X \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{X}{a} \right)^4 + \frac{1}{144} \left(\frac{X}{a} \right)^8 - \dots \right].$$

Sur Ox et Oy, on aurait $B_x = B_y$ et, avec $\varphi = x/a$,

$$(7) \quad B_x = \frac{\mu_0 I_2}{2\pi a} (\operatorname{arc} \operatorname{tg} \varphi + \operatorname{arg} \operatorname{th} \varphi),$$

soit

$$B_x = \frac{\mu_0 I_2}{\pi a^2} x \left[1 + \frac{1}{20} \left(\frac{x}{a} \right)^4 + \frac{1}{144} \left(\frac{x}{a} \right)^8 + \dots \right].$$

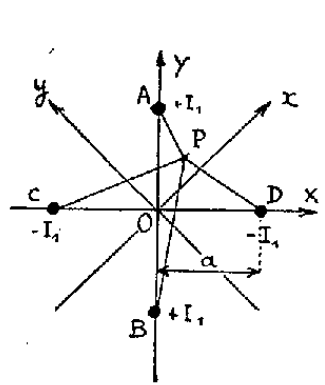


Fig. 1.

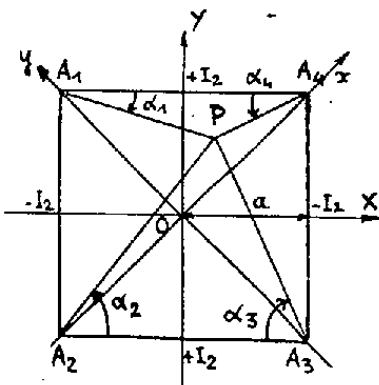


Fig. 2.

Près de O le gradient radial est constant et le même dans toutes les directions :

$$(8) \quad B' = \frac{\mu_0 I_2}{\pi a^2}$$

mais, loin de O, le champ croît sur Ox et Oy, et décroît suivant OX et OY. Les courbes $B = f(u)$ et $B = f(\varphi)$ montrent que pour $(u, \varphi) \leq 0,9$, on peut représenter les variations de B à mieux que 0,5 % près par les deux premiers termes des développements et que pour $(u, \varphi) = 1$, l'écart entre B' et le gradient donné par (8) est seulement de l'ordre de ± 6 %.

Nous avons vérifié sur un modèle la valeur du gradient B' et l'allure de la répartition de B en fonction de la distance à l'axe. La lentille était formée de quatre nappes de 20 fils parallèles de 2 mm de diamètre, collés sur un boîtier isolant, tel que $a = 31$ mm (distance de O à l'axe des fils). L'induction a été mesurée à l'aide d'une bobine tournante (précision 1 %) jusqu'à une distance de 22 mm de l'axe. Les résultats sont portés sur la figure 3 : la variation de B est parfaitement linéaire jusque vers X, $x = 0,5a$, et le gradient est le même dans tous les plans radiaux; l'expérience donne $B' = 0,83$ Gs/cm pour $I_2 = 20$ A, en parfait accord avec (8).

3. *Obtention de gradients élevés.* — On peut comparer l'expression (8) à celle du gradient B'_0 d'une lentille quadrupolaire classique ayant un cercle de gorge de rayon a : $B'_0 = \mu_0 n I / a^2$, où nI représente le nombre total d'ampères-tours pour deux pôles. Si l'on fait $nI = I_2$, on voit que $B'_0 = \pi B'$.

Les expressions des champs ne sont valables que si l'épaisseur e des conducteurs réels est faible devant a . Mais si l'on prend la précaution de superposer des systèmes géométriquement semblables (fig. 4), formés de conducteurs identiques parcourus par le même courant, le gradient résultant B' sera la somme des gradients partiels B'_n et la loi de variation du champ restera identique. Si B'_0 désigne le gradient dû à la première couche ($n = 0$) on a $B'_n = B'_0 a_0 / a_n = B'_0 (1 + ne/a_0)^{-1}$.

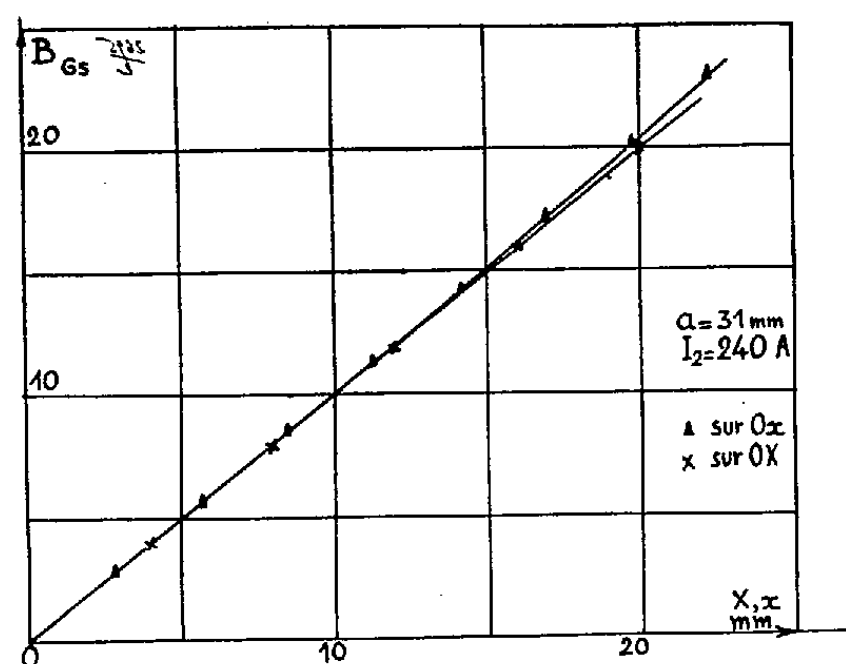


Fig. 3.

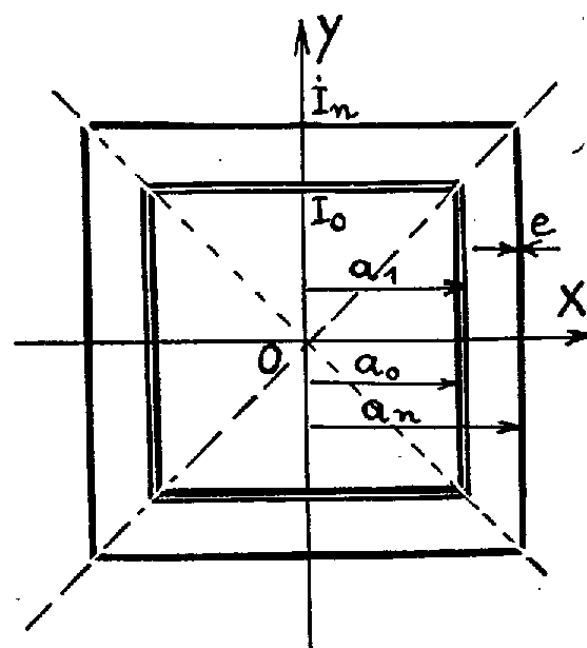


Fig. 4.

4. *Correction des non-linéarités de l'induction.* — En superposant les deux types de distributions étudiées (fils et nappes), on peut rendre les variations de B parfaitement linéaires dans une zone très étendue autour de l'axe, en compensant totalement les termes du cinquième ordre. Il suffit de placer quatre conducteurs supplémentaires au milieu des côtés du carré et de choisir $I_1 = I_2/40$. La variation de I_1 permettra, en outre, d'ajuster au mieux la valeur des termes d'ordre supérieur afin de réduire l'aberration d'ouverture de la lentille due aux champs de fuite ⁽¹⁾.

5. *Conclusion.* — Des lentilles sans fer, à nappes de courant, permettent d'obtenir des répartitions de champ satisfaisantes. Elles présentent sur les lentilles quadrupolaires classiques l'avantage de ne pas être limitées vers les forts gradients par les phénomènes de saturation, et offrent la possibilité de fonctionner en impulsions de courant très courtes.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) A. SEPTIER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2036.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Enregistrement de la valeur quadratique moyenne du bruit atmosphérique.* Note (*) de M. FERNAND CARBENAY, présentée par M. Louis de Broglie.

On enregistre, avec des thermocouples, le carré de l'intensité du courant amplifié, sur une fréquence donnée, du bruit atmosphérique. L'enregistrement photographique n'exigeant qu'une faible puissance galvanométrique, les tensions mises en jeu dans le récepteur sont compatibles avec la linéarité de l'amplification et la puissance fournie aux thermocouples reste dans les limites admissibles.

La présente Note a pour objet un procédé d'enregistrement de la valeur quadratique moyenne du bruit atmosphérique que nous avons appliqué ⁽¹⁾ au Centre National d'Études des Télécommunications.

L'aérien, omnidirectionnel, est une antenne verticale de quelques mètres élevée au-dessus d'une terre métallisée. Le récepteur comprend un pré-amplificateur à un étage, accordé sur une fréquence donnée f , monté avec les organes d'étalonnage dans un coffret métallique disposé à la base de l'antenne et un amplificateur-détecteur, relié par câble coaxial au pré-amplificateur, installé en laboratoire avec l'enregistreur et les appareils de contrôle nécessaires. L'amplificateur comprend deux étages d'amplification; le dernier étage accordé comporte trois thermocouples dont les résistances chauffantes r sont intercalées en série avec le condensateur d'accord ou couplées par induction au circuit, de façon que, sous l'effet des atmosphériques agissant sur l'aérien, la soudure de chaque thermocouple, associé à un galvanomètre, soit le siège d'une force électromotrice e_s , proportionnelle au carré de l'intensité du courant amplifié, c'est-à-dire proportionnelle, dans le domaine d'amplification linéaire, au carré de la force électromotrice e_0 induite dans l'aérien.

L'un des thermocouples ($r = 75 \Omega$, $e_s = 7,5 \text{ mV}$ pour courant nominal $I_n = 5 \text{ mA}$) associé à un galvanomètre ($2 \cdot 10^{-10} \text{ A/mm}$, $T = 4 \text{ s}$, $R_g = 1300 \Omega$, $R_c = 100\,000 \Omega$) permet l'enregistrement photographique de la f. é. m. e_s avec une constante de temps $\tau_e = R_c T / \pi R_g$ de l'ordre de 80 à 100 s et une déviation de 150 mm à une distance de 1 m pour $e_s = 39 \mu\text{V}$ correspondant à un courant dans le couple $i_{\text{eff}} = 0,35 \text{ mA}$, soit une puissance de chauffage 200 fois environ plus petite que la puissance nominale de ce couple. Deux autres thermocouples moins sensibles ($r = 11 \Omega$, $I_n = 25 \text{ mA}$ et $r = 2 \Omega$, $I_n = 100 \text{ mA}$) associés chacun à un galvanomètre sont prévus pour l'enregistrement de courants plus intenses, respectivement 1,8 et 7 mA pour l'élongation de 150 mm sur le diagramme.

L'amplification globale du récepteur est déterminée pour que l'intensité $i_{\text{eff}} = 0,35 \text{ mA}$ dans le premier couple, produisant l'élongation de 150 mm, corresponde à un champ de $10 \mu\text{V/m}$ induisant, dans l'aérien de hauteur effective $h = 3 \text{ m}$, une f. é. m. $e_0 = 30 \mu\text{V}$. La résistance totale du

circuit oscillant, comprenant l'ensemble des thermocouples ou couplé à celui-ci, étant environ $R = 150 \Omega$, l'amplification globale est de l'ordre de $\mathcal{A} = Ri_{\text{eff}}/e_0 = 1750$.

La *linéarité de l'amplification* doit être réalisée dans un domaine étendu, car des amplitudes importantes de tension peuvent être provoquées par des atmosphériques ayant le caractère d'impulsions ⁽²⁾. Si le circuit accordé du dernier étage est le siège de l'intensité i_{eff} , sous l'effet d'impulsions brèves $\Phi_0 = \int_0^\infty e_0 dt$ s'exerçant sur l'aérien et répétées n fois par seconde, l'amplitude maxima des oscillations de tension aux bornes de ce circuit atteint ⁽³⁾ :

$$U_{\text{max}} = \omega \sqrt{\frac{2\tau}{n}} Ri_{\text{eff}}.$$

Soit, par exemple : $\omega = 170\,000$ ($\lambda = 11$ km), $\tau = 0,3 \cdot 10^{-3}$, $n = 15$; pour $i_{\text{eff}} = 3,5$ mA correspondant à un champ de $100 \mu\text{V/m}$: $U_{\text{max}} = 567$ V.

Le récepteur est complété par des circuits de détection, précédés d'un étage séparateur-amplificateur, permettant d'effectuer un *enregistrement de contrôle à plume*, une *écoute téléphonique* et la *commande de relais* destinés à mettre hors circuit, sous l'effet d'un champ intense, les thermocouples les plus sensibles par substitution, à la résistance de chauffage, d'une résistance de grandeur équivalente.

L'*étalonnage* de l'ensemble consiste à établir la relation entre plusieurs valeurs d'une f. é. m. e_0 appliquée dans l'aérien, à la base de celui-ci, et les niveaux obtenus sur le diagramme auxquels on fait correspondre un champ vertical : $F = e_0/h$.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) F. CARBENAY, *Sur la recherche des paramètres susceptibles de caractériser l'activité des atmosphériques* (Recueil des travaux de l'Union Radio Scientifique Internationale, Sydney, IX, 1952, Commission IV).

(2) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1904.

(3) Le circuit accordé du préamplificateur ou circuit d'antenne est le siège d'oscillations induisant dans le circuit grille du tube électronique une tension proportionnelle à

$$u_1 = A \Phi_0 \omega e^{-\alpha t} \sin \omega t,$$

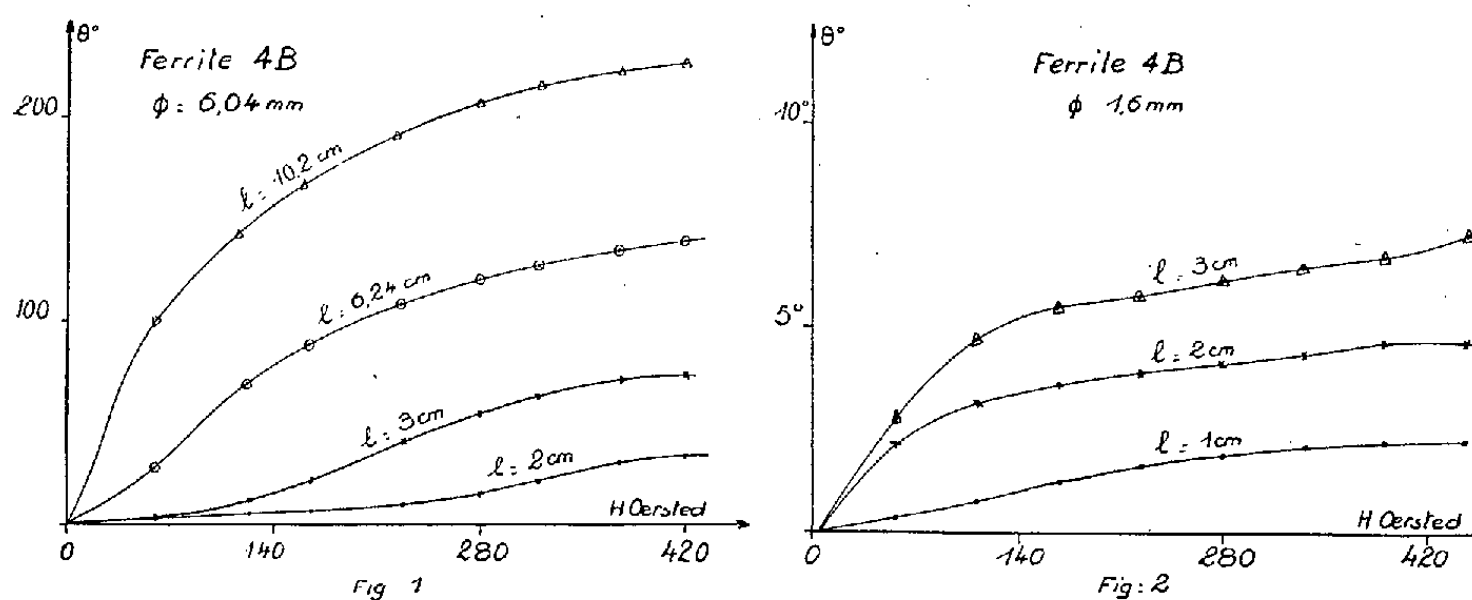
$\omega = 2\pi f$, pulsation d'accord du récepteur; α , inverse de la constante de temps $\tau = 2L/R$ des circuits accordés (avec une capacité C) qui sont supposés identiques; α est négligé devant ω .

La différence de potentiel aux bornes du deuxième circuit accordé, comprenant l'ensemble des thermocouples, et siège du courant i_{eff} est

$$\begin{aligned} u_2 &= B t e^{-\alpha t} \sin \omega t, \\ i_{\text{eff}}^2 &= n \int_0^\infty C^2 \left(\frac{du_2}{dt} \right)^2 dt = \frac{n}{8} \frac{C^2 \omega^2 B^2}{\alpha^3}, \\ U_{\text{max}} &= B \tau = \omega \sqrt{\frac{2\tau}{n}} Ri_{\text{eff}}. \end{aligned}$$

OPTIQUE ULTRAHERTZIENNE. — *Effet Faraday de divers bâtonnets de ferrite.*Note de M. **FRANÇOIS PICHERIT**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Dans le cas d'un ferrite saturé, la rotation du plan de polarisation d'une vibration électromagnétique doit être proportionnelle à l'aimantation de saturation et à la longueur de l'échantillon. Il n'en est pas de même pour un ferrite non saturé. La rotation est encore proportionnelle à l'aimantation induite, mais ne l'est plus à la longueur. L'aimantation induite dépend de la résultante du champ magnétisant et du champ démagnétisant. Ce dernier est lié aux dimensions de l'échantillon et son intensité diminuera si la longueur du bâtonnet de ferrite augmente. Aussi, pour



une même valeur du champ magnétique, l'aimantation variera dans le même sens que la longueur de l'échantillon. J'ai voulu vérifier ceci à l'aide du polarimètre déjà décrit ⁽¹⁾. J'ai utilisé des bâtonnets de ferrite 4B de 6,04 mm de diamètre, et de longueurs différentes. On peut constater en examinant la figure 1 que la rotation n'est plus proportionnelle à la longueur. La forme des courbes varie et pour les grandes dimensions laisse prévoir un palier qui correspondrait à la saturation du ferrite.

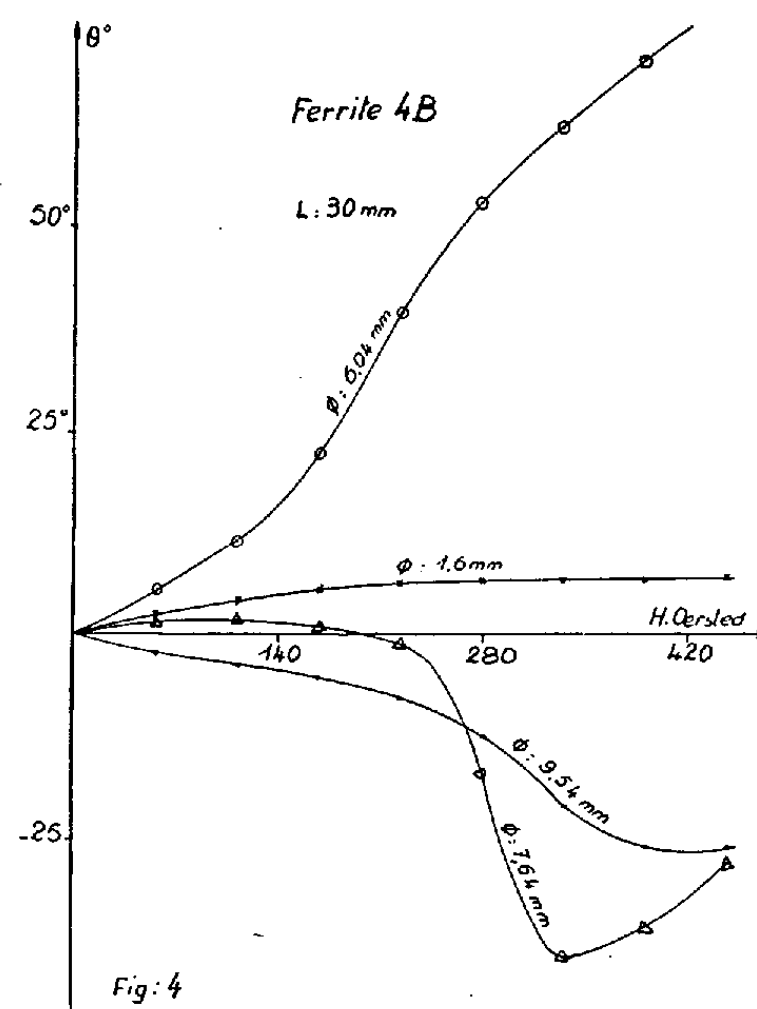
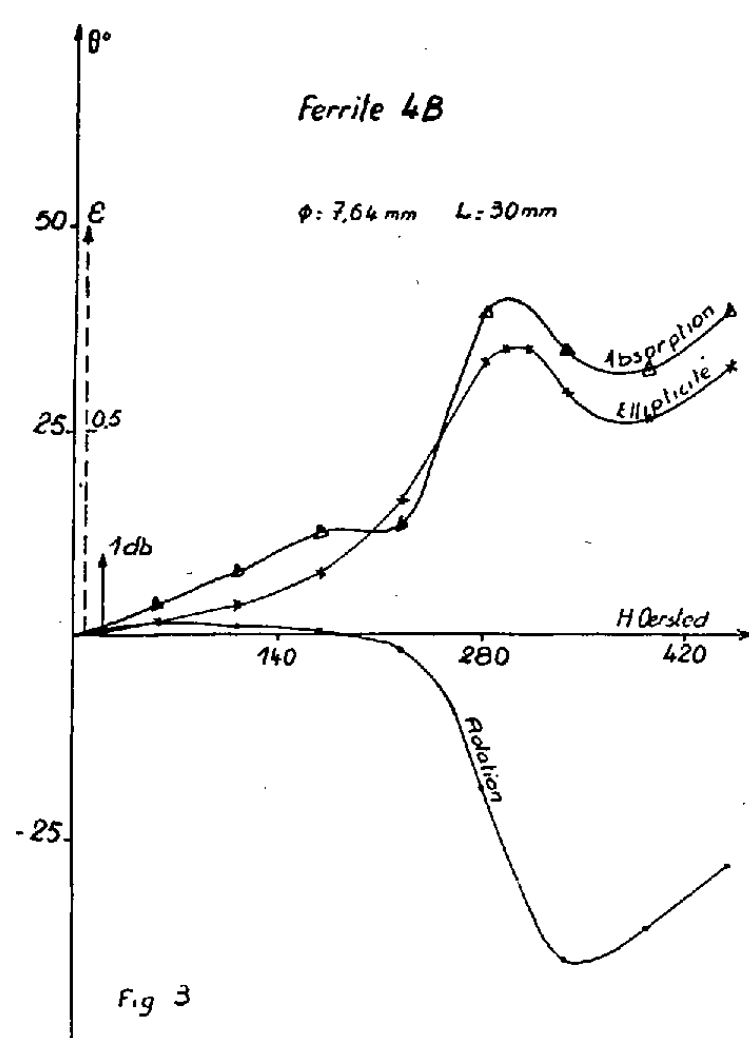
Par contre, en utilisant des bâtonnets de 1,6 mm de diamètre et de 1 cm de longueur placés bout à bout, le champ démagnétisant restant constant quelle que soit la longueur de l'ensemble, j'ai bien retrouvé (fig. 2) la proportionnalité de la rotation à la longueur.

Les diamètres des ferrites utilisés dans ces expériences permettaient une propagation guidée sans anomalie. Il n'en est pas de même si le diamètre des bâtonnets utilisés est plus grand : j'ai alors constaté la présence de résonances dimensionnelles.

Ainsi, pour un échantillon de 7,64 mm de diamètre et de 3 cm de longueur, j'ai mesuré (fig. 3) la rotation, la variation de l'absorption et l'ellipticité de l'onde en fonction du champ magnétique. On constate que

la rotation d'abord positive, présente un maximum, s'annule, change de signe et passe par un minimum. L'ellipticité et l'absorption présentent un maximum qui correspond au point d'inflexion de la courbe de rotation. Les trois caractéristiques d'un effet Cotton hertzien magnétique sont réunies.

Ce phénomène se retrouve avec un diamètre de 9,4 mm, mais avec une longueur d'échantillon différente $l = 1,54$ cm. [Pour une longueur plus faible (1 cm), la rotation est positive et pour une longueur plus grande (2 cm),



elle est négative.] Ces phénomènes sont dus vraisemblablement à une interférence entre plusieurs modes alors que la propagation normale se fait suivant le mode TE_{11} .

C'est, semble-t-il (fig. 4), à partir du diamètre de 6,04 mm que les « anomalies » deviennent observables. Ceci correspond, sans adaptation spéciale du bâtonnet, à un coefficient de remplissage (rapport entre diamètre du bâtonnet et du guide), de l'ordre de 0,2.

(¹) F. PICHERIT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 911.

OPTIQUE ULTRA-HERTZIENNE. — *Sur la structure hyperfine des signaux de résonance électronique du glycolle irradié.* Note (*) de MM. **ROGER SERVANT**, **CLAUDE AUGOYARD** et **NGUYEN NGOC CHAU**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Les auteurs signalent la modification du spectre de résonance magnétique électronique du glycolle irradié aux rayons γ : A basses températures, la structure hyperfine de quintet se transforme en structure de quartet.

Il nous a paru intéressant de reprendre au laboratoire d'Optique ultrahertzienne de Bordeaux l'étude des signaux de résonance électronique donnés par le glycolle ($\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$) irradié aux rayons γ .

Nous avons utilisé du glycolle en fine poudre cristalline irradié avec le rayonnement de la bombe au cobalt mise à notre disposition par

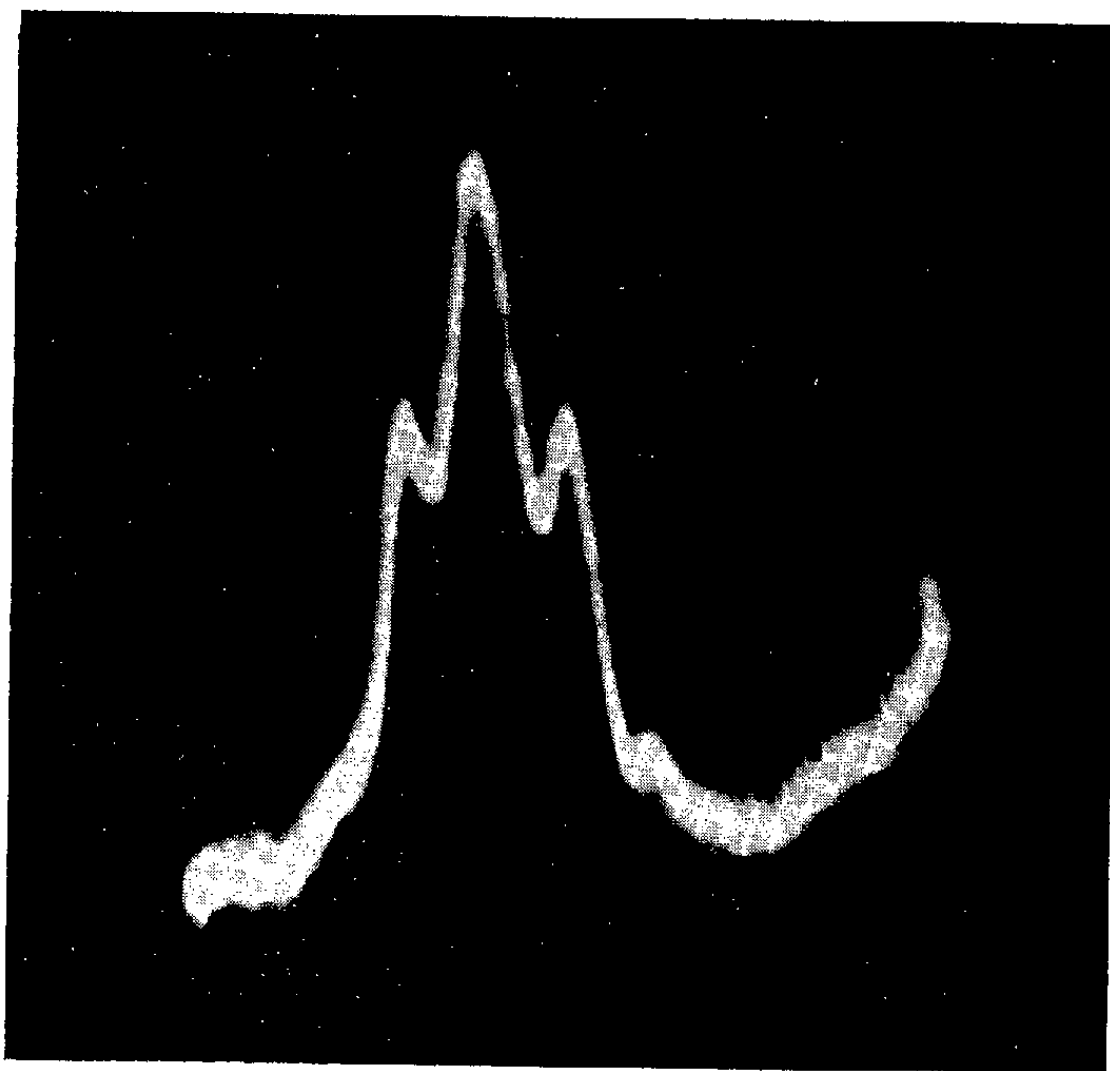


Fig. 1.

M. Lachapelle, Directeur de la fondation Bergonié de Bordeaux. Les doses intégrées étaient d'environ 1,5 million de roentgens.

Nous avons facilement retrouvé, avec un spectromètre de résonance paramagnétique électronique pour la bande des 9 000 MHz, les formes de signaux de triplet ($g = 2,004$, $\Delta H = 20$ gauss) (fig. 1) déjà signalées par Uebersfeld et, plus récemment, par A. et L. Ehrenberg et Zimmer ⁽¹⁾. En réalité, l'examen du cliché révèle, en dehors du triplet principal, deux

composantes latérales faibles portant la structure à une structure de quintet, en accord avec les observations de Gordy, Ard et Shields ⁽²⁾, comme si la structure hyperfine était due à l'interaction de l'électron non apparié non seulement avec les deux protons du radical $(\dot{\text{C}}\text{H}_2)^+$, mais aussi avec deux autres protons provenant, par exemple, du groupe $(\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-)$.

Mais, il nous a paru intéressant aussi de refroidir la substance une fois irradiée. On sait, en effet, l'intérêt de ce traitement ⁽³⁾. Nous avons constaté (*fig. 2*) qu'au cours du refroidissement jusqu'à la température de l'azote

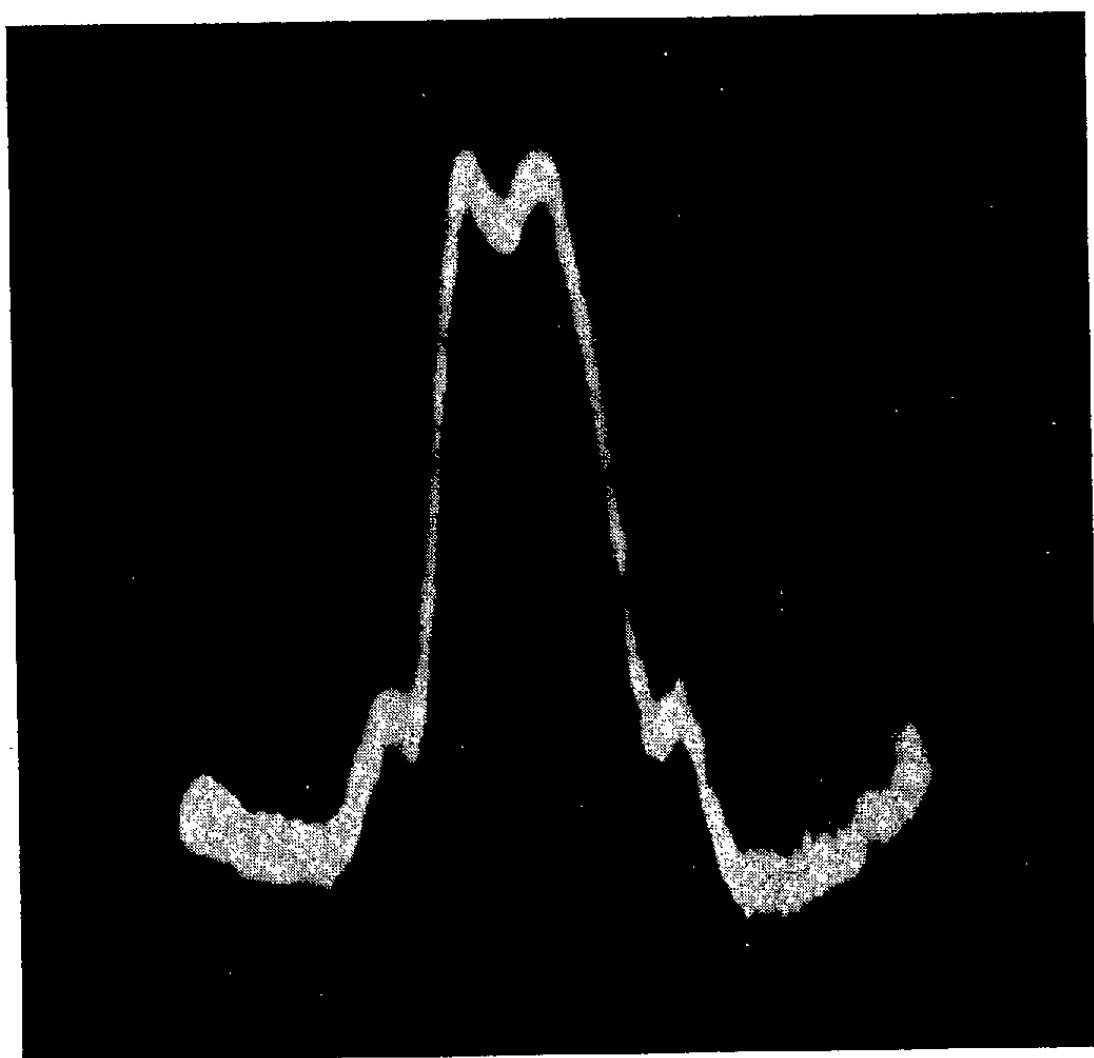


Fig. 2.

liquide, il est possible d'observer le passage, en particulier, de la structure à cinq raies à une structure à quatre raies.

Il y a là un changement de structure hyperfine un peu analogue à celui qu'une anisotropie permettrait d'obtenir pour des monocristaux ⁽⁴⁾, mais qui s'observe ici, pour une poudre isotrope, par effet de température. Cet effet, contrairement à certains cas de traitements thermiques, est totalement reproductible autant de fois qu'on veut. Il semble devoir être rapproché du changement de structure mis en évidence par Ingram et ses collaborateurs ⁽⁵⁾ sur les signaux de résonance magnétique électronique donnés par l'alcool isopropylique irradié aux rayons ultraviolets, lorsque par abaissement de température on provoque un blocage partiel des mouvements intra-moléculaires. Ici, tout se passerait comme si, à basse température, sur les deux protons responsables du triplet principal, un seul restait efficace au point de vue interaction.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(¹) J. UEBERSFELD, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 240; *Ann. Phys.*, 1, 1956, p. 443; A. EHRENBURG, L. EHRENBURG et K. G. ZIMMER, *Acta Chem. Scand.*, 2, 1957, p. 199.

(²) WALTER GORDY, WILLIAM B. ARD and HOWAR SHIELDS. *Proceed. N. A. S.*, 1955, vol. 41, p. 983.

(³) *Free radicals as studied by electron spin resonance*, D. J. E. Ingram, London, 1958, p. 178.

(⁴) J. UEBERSFELD et ED. ERB, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 478.

(⁵) M. JUJIMOTO, D. J. E. INGRAM et M. C. SAXENA, *Communication à la 9^e réunion de la Société de Chimie-Physique*, n° 79, Paris, mais 1959 (à paraître au *Journal de Chimie Physique*, 1959).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Calcul d'effets liés au terme additionnel de Feynman et Gell-Mann en désintégration β* . Note (*) de M. MICHEL LACOMBE, présentée par M. Louis de Broglie.

On examine s'il est possible de vérifier la théorie de Feynman et Gell-Mann sur la nature de l'interaction β vectorielle par des expériences de corrélation angulaire $\beta - \gamma$ dans le cas de transitions β permises $\Delta J = 1$ non, et de mesure de spectre dans le cas de transitions $\Delta J = 2$ oui.

Si l'on admet l'idée d'un couplage universel, vecteur, vecteur axial, pour les interactions faibles, on obtient de bons résultats, à condition de supposer que la constante de couplage vectoriel n'est pas affectée par la renormalisation ⁽¹⁾, tandis que celle du couplage vecteur axial est modifiée.

Pour obtenir ce résultat, en raisonnant par analogie avec l'électrodynamique, Feynman et Gell-Mann ont suggéré que la partie vectorielle du couplage dans la désintégration β devait être engendrée par l'interaction avec le « courant » de leptons $\bar{e}\gamma_\mu\nu$, d'un « courant » contenant en plus du terme habituel $\bar{p}\gamma_\mu n$ un terme de mésons π , afin d'avoir un « courant » de spin isotopique conservatif ⁽¹⁾.

On ne s'attend à des modifications dues à cette théorie que dans le cas des transitions $\Delta J = n$ avec changement de parité $\Delta\pi = (-1)^{n+1}$ ⁽²⁾.

1° Considérant la transition permise $\Delta J = 1$ non $B^{12} \rightarrow C^{12}$, Gell-Mann ⁽²⁾ établit que l'effet de la nouvelle théorie se traduit par une correction sur la forme du spectre pouvant aller jusqu'à 8 %, assez importante pour être mesurée.

2° Dans les transitions $\Delta J = 1$ non, le terme principal dû à l'interaction A ne donne pas de corrélation angulaire. L'observation d'une faible corrélation permettrait peut-être de vérifier la nouvelle théorie.

Examinons le cas d'une transition partant ou aboutissant à un état de moment angulaire total $J = 0$, ce qui permet d'éliminer rigoureusement certains termes. La distribution angulaire s'écrit :

$$W(\theta) \propto 1 + \alpha_0 + \alpha_2 - \frac{3}{2}\alpha_2 \cos^2\theta,$$

avec

$$1 + \alpha_0 = \frac{b_0(11)}{G - \frac{G}{\sqrt{2}}\lambda |(\|\sigma\|)|^2},$$

$$\alpha_2 = -\frac{1}{2} \frac{b_2(11)}{G - \frac{G}{\sqrt{2}}\lambda |(\|\sigma\|)|^2} F_2(3\ 3\ 4\ 1) F_2(1\ 1\ 0\ 1),$$

$F_2(3\ 3\ 4\ 1)$, $F_2(1\ 1\ 0\ 1)$ sont des coefficients numériques tabulés ⁽³⁾, $b_0(11)$ et $b_2(11)$ sont donnés par Bernstein et Lewis ⁽⁴⁾. Ils dépendent de p, w, q , respectivement impulsion et énergie de l'électron, énergie du neutrino;

des éléments de matrice réduits des opérateurs σ^μ , $\sigma^\mu r^2$, $i\rho_1 Y_1^\mu r$, $(\sigma Y_2)_1^\mu$, ainsi que de

$$a = \frac{(\| (M_1)_+ \|)}{\lambda e(\| \sigma \|)},$$

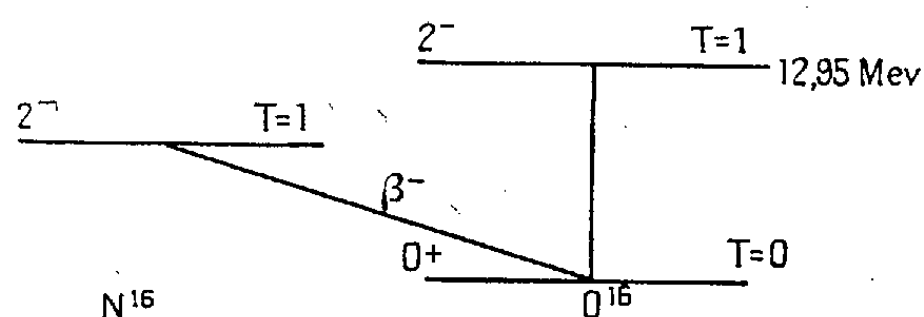
$(\sigma Y_2)_1^\mu$ est mis pour

$$\sum_{\alpha+\beta=\mu} \langle 1\alpha 2\beta | 12 1\mu \rangle \sigma^\alpha Y_2^\beta,$$

$(\| (M_1)_+ \|)$ est l'élément de matrice réduit de l'opérateur 2^+ polaire magnétique, où la composante τ_0 du spin isotopique a été remplacée par la composante τ_+ ; il contient seul l'effet de la nouvelle théorie par l'intermédiaire des moments magnétiques anomaux des nucléons.

On a approximativement $a = 2/M$, M est la masse du nucléon.

La transition répondant le mieux aux conditions est celle de ^{24}Ne



vers ^{24}Na : $0^+ (\beta^-) 1^+ (\gamma) 4^+$.

En cherchant à évaluer l'ordre de grandeur de la corrélation, on trouve un résultat très faible : Pour ω voisin de $\omega_0 = 1,98$ MeV énergie maximale de l'électron $W(\theta)$ se réduit à

$$W(\theta) \propto 1 - 0,125 a \frac{p^2}{\omega} \quad \text{soit un effet de } \frac{6}{10\,000}.$$

3° Dans le cas d'une transition $\Delta J = 2$ oui avec $J_1 = 2$, $J_2 = 0$, le spectre est celui des transitions permises, multiplié par

$$\begin{aligned} (p^2 + q^2) - 2 \frac{(\| (\sigma Y_1)_2 r^3 \|)}{(\| (\sigma Y_1)_2 r \|)} \left\{ 5 \left(\frac{5}{3} p^2 + q^2 \right) q^2 - \left[q^2 \left(\xi + \frac{1}{3} \frac{p^2}{\omega} \right) + \frac{5}{6} p^2 \left(\frac{2}{5} \frac{p^2}{\omega} + \xi \right) \right] q \right\} \\ + \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{(\| (\sigma Y_3)_2 r^3 \|)}{(\| (\sigma Y_1)_2 r \|)} q \left[\frac{6}{5} q^2 \left(\xi + \frac{1}{3} \frac{p^2}{\omega} \right) - p^2 \left(\xi + \frac{2}{5} \frac{p^2}{\omega} \right) \right] \\ + \frac{1}{\sqrt{10}} \frac{(\| i\rho_1 Y_2 r^2 \|)}{(\| (\sigma Y_1)_2 \|)} \left[2 q^2 \left(\xi + \frac{1}{3} \frac{p^2}{\omega} \right) - p^2 \left(\xi + \frac{2}{5} \frac{p^2}{\omega} \right) - \frac{2 q^3}{5} + \frac{2}{3} p^2 q \right] \\ + 3 b \left[2 q^2 \left(\xi + \frac{1}{3} \frac{p^2}{\omega} \right) + p^2 \left(\xi + \frac{2}{5} \frac{p^2}{\omega} \right) + \frac{2 q^3}{5} + \frac{2}{3} p^2 q \right], \\ b = \frac{1}{\sqrt{10}} \frac{\| (M_2)_+ \|}{\lambda e(\| (\sigma Y_1)_2 r \|)}. \end{aligned}$$

La transition la plus favorable est indiquée ci-dessous. L'état fondamental de ^{16}N est un état $J = 2^-$ $T = 1$. Le niveau correspondant de ^{16}O

est probablement celui de 12,95 MeV ⁽⁵⁾. On peut alors relier b à la largeur Γ_γ de ce niveau de O^{16} ,

$$b = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{15 \Gamma_\gamma}{\omega^3 e^2} \frac{(f_1 t)_{100}}{(f t)_{110}}}.$$

En l'absence de données expérimentales pour Γ_γ on peut évaluer approximativement b à $2/M$, valeur probablement trop forte.

En ne gardant que les termes les plus importants, compte tenu de l'énergie élevée de la transition (10,4 MeV), le spectre est celui d'une transition $\Delta J = 2$ ordinaire, multiplié par le terme $1 - 4/5 b\omega$ soit une correction maximum de moins de 2 %.

Conclusion. — Dans les cas étudiés ici, les modifications introduites par la théorie de Feynman et Gell-Mann sont trop faibles pour permettre de la vérifier.

(*) Séance du 22 juin 1959.

(1) R. P. FEYNMANN et M. GELL-MANN, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 193.

(2) M. GELL-MANN, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 362.

(3) K. ALDER, B. STECK et A. WINTHER, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 728.

(4) J. BERNSTEIN et R. LEWIS, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 232.

(5) F. B. HAGEDORN, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 735.

MAGNÉTISME NUCLÉAIRE. — *Orientation nucléaire par pompage optique des isotopes ^{201}Hg et ^{199}Hg et mesure de leurs moments magnétiques par résonance magnétique nucléaire.* Note de MM. **BERNARD CAGNAC** et **JEAN BROSSEL**, présentée par M. Francis Perrin.

L'orientation nucléaire de ^{201}Hg et ^{199}Hg a été obtenue par pompage optique. Les moments magnétiques nucléaires μ_{201} et μ_{199} ont été mesurés. Leur rapport $\mu_{201}/\mu_{199} = 1,10741 \pm 1$ indique l'existence d'une anomalie de structure hyperfine.

L'*alignement* nucléaire de l'isotope ^{201}Hg par pompage optique a été décrit précédemment ⁽¹⁾. La méthode utilise l'irradiation de la vapeur par de la lumière *naturelle* ($2\,537\text{ Å}$) parallèlement au champ magnétique H_0 . La résonance nucléaire est observable par un changement du taux de polarisation de la lumière de résonance optique.

La largeur des raies obtenues est très faible. Elle est indépendante de l'inhomogénéité ΔH_0 du champ statique mais elle dépend de l'intensité H_1 du champ de radiofréquence et de l'intensité de la lumière orientatrice. Ces causes d'élargissement étant éliminées, la largeur résiduelle $\Delta\nu_0$ est, dans le cas de l'isotope ^{201}Hg , de l'ordre de 8 c/s pour une cellule cubique de 4 cm d'arête. La relaxation qui est à l'origine de cette largeur résiduelle semble se produire lors des chocs sur les parois, $\Delta\nu_0$ doublant environ dans une cellule deux fois plus petite (cube de 2 cm). Le processus de désorientation est donc très peu efficace puisque plus de mille collisions sont nécessaires pour obtenir une désorientation.

Une irradiation en lumière *polarisée circulairement* conduit à la production d'une *orientation* nucléaire qui a été observée pour les deux isotopes ^{201}Hg et ^{199}Hg . Dans le cas de ce dernier isotope, la source lumineuse est une lampe à ^{201}Hg qui excite seulement le niveau hyperfin $F = 1/2$ de l'état excité 6^3P_1 de ^{199}Hg ⁽²⁾. Comme l'indique le diagramme Zeeman (*fig. 1*), l'excitation σ^+ accumule les atomes dans le sous-niveau $m_1 = 1/2$ de l'état fondamental et l'intensité lumineuse σ^+ absorbée (et donc réémise) est directement proportionnelle à la population du sous-niveau $m_1 = -1/2$. (par contre le taux de polarisation de la lumière réémise est fixe); en sorte que la résonance nucléaire (transition $m_1 = 1/2 \rightleftharpoons m_1 = -1/2$) provoque une augmentation du signal de résonance optique.

La figure 2 montre cette résonance observée à champ H_0 constant en faisant varier la fréquence du champ de radiofréquence, chaque courbe correspondant à une amplitude fixe de ce champ. Comme dans le cas de ^{201}Hg , nous opérons sur la vapeur pure (sans gaz étranger) à très faible pression (queusot à -20°C).

La constance du champ directeur H_0 était contrôlée à $2 \cdot 10^{-6}$ près à l'aide d'une résonance de protons dans l'eau (en présence de nitrate ferrique); la tête de mesure était placée à côté de la cellule en un point fixe

où le champ avait la même valeur qu'au centre à $\pm 10^{-5}$ près. Une exploration préalable avait permis de mesurer l'inhomogénéité maximum du champ sur le volume de la cellule $\Delta H_0/H_0 = \pm 4 \cdot 10^{-5}$.

Deux résultats ressortent de nos mesures :

1. La largeur résiduelle $\Delta\nu_0$ dans le cas de ^{199}Hg est très inférieure à 1 c/s dans une cellule cubique de 4 cm, où elle vaut 8 c/s pour ^{201}Hg . Ceci semble exclure une interaction de type magnétique comme origine de la relaxation dans un choc sur la paroi, puisque les deux isotopes ont des moments nucléaires sensiblement égaux.

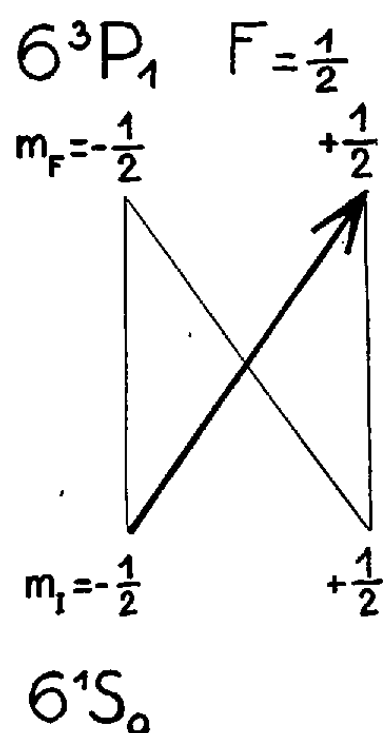


Fig. 1.

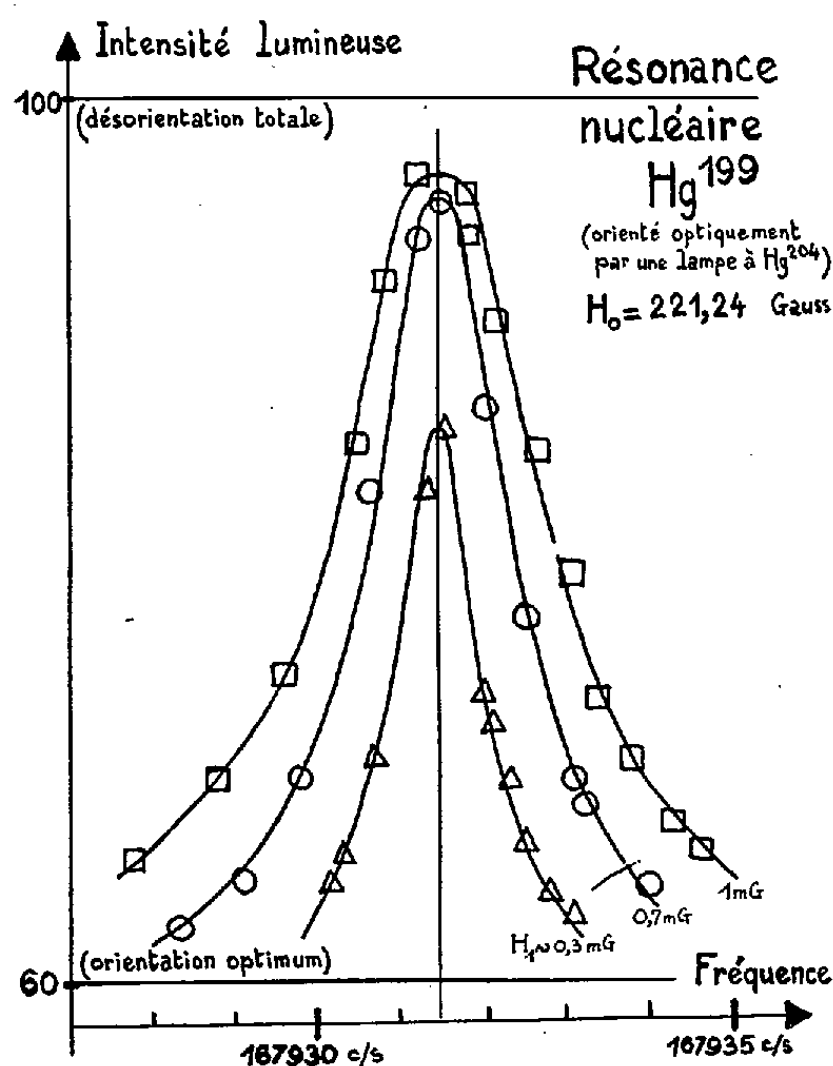


Fig. 2.

Nous pensons que le mécanisme essentiel de relaxation de ^{201}Hg est dû à l'existence d'un moment quadrupolaire électrique : lors du choc, l'atmosphère électronique de ^{201}Hg est déformée et des gradients de champ électrique transitoires désorientent le noyau par interaction avec son moment quadrupolaire. L'origine de la relaxation beaucoup plus lente de ^{199}Hg n'est pas encore connue avec certitude.

2. Nous avons mesuré les moments magnétiques nucléaires de ^{199}Hg et ^{201}Hg . Sans la correction diamagnétique, qui d'après le calcul de Lamb⁽³⁾ vaudrait 0,96 %, on obtient les résultats suivants rapportés au proton :

$$\frac{\mu_{201}}{\mu_H} = 0,197421 \pm 4, \quad \frac{\mu_{199}}{\mu_H} = 0,178273 \pm 4.$$

Si l'on prend $\mu_H = 2,79275 \pm 3$ ⁽⁴⁾, on obtient

$$\mu_{201} = 0,55135 \pm 2, \quad \mu_{199} = 0,49787 \pm 2.$$

Cette valeur de μ_{199} est inférieure de 0,3 % à celle mesurée par Proctor et Yu sur le nitrate mercurieux ⁽⁵⁾.

Le rapport μ_{201}/μ_{199} a pu être mesuré directement. La mesure a été recommencée plusieurs fois, dans deux champs H_0 différents. La moyenne est $\mu_{201}/\mu_{199} = 1,10741 \pm 1$, l'erreur donnée valant à peu près deux fois l'écart maximum observé.

Cette valeur diffère sensiblement du rapport des structures hyperfines obtenu par voie optique ⁽²⁾ ou par la méthode des jets sur l'état métastable 6^3P_2 ⁽⁶⁾ (rapport 1,109123). Il y a donc une anomalie de structure hyperfine assez grande.

⁽¹⁾ B. CAGNAC, J. BROSSEL et A. KASTLER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1827; B. CAGNAC, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 863.

⁽²⁾ H. SCHULER et TH. SCHMIDT, *Z. Physik*, 98, 1935, p. 239; J. BLAISE et H. CHANTREL, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 193; P. L. SAGALYN, A. G. MELISSINOS et F. BITTER, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 375.

⁽³⁾ W. E. LAMB, *Phys. Rev.*, 60, 1941, p. 817.

⁽⁴⁾ E. R. COHEN, J. W. M. DU MOND, T. W. LAYTON et J. S. ROLLETT, *Rev. Mod. Phys.*, 27, 1955, p. 363.

⁽⁵⁾ W. G. PROCTOR et F. C. YU, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 20.

⁽⁶⁾ W. FAUST, M. Mc DERMOTT et W. LICHTEN, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, II, 3, 1958, p. 371.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Réalisation d'un autooscillateur du type Maser en champ fort.* Note de M. CLAUDE FRIC, présentée par M. Louis de Broglie.

On décrit un autooscillateur du type Maser utilisant les protons d'un courant d'eau polarisée dont le fonctionnement est stable et sans modulation parasite. La fréquence du Maser est de 29,66 MHz ce qui correspond à un champ de 6980 Gs.

1. *Le retournement par passage adiabatique.* — Nous avons repris les expériences décrites dans ⁽¹⁾ mais ici nous avons pu obtenir un fonctionnement en régime permanent en améliorant les conditions de l'expérience

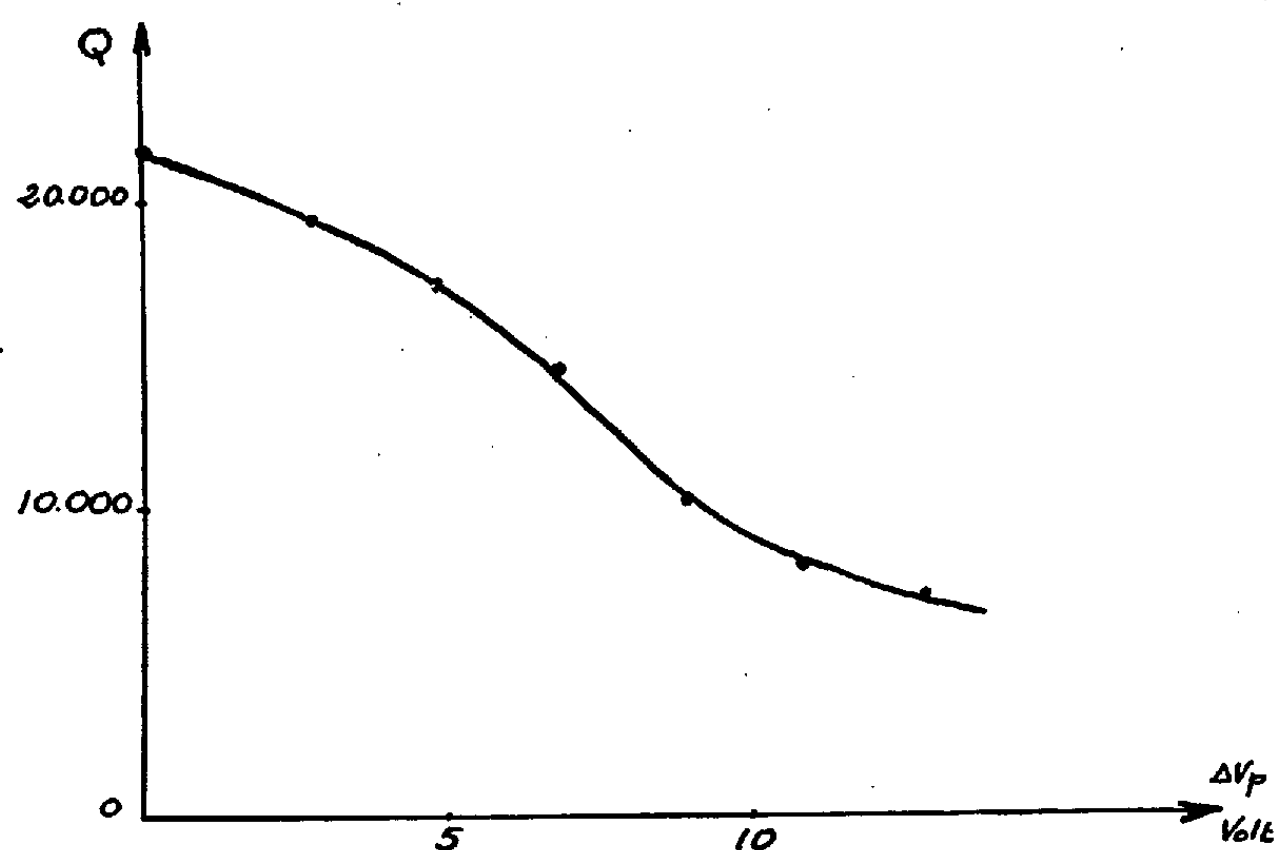


Fig. 1. — Schéma du multiplicateur de Q.

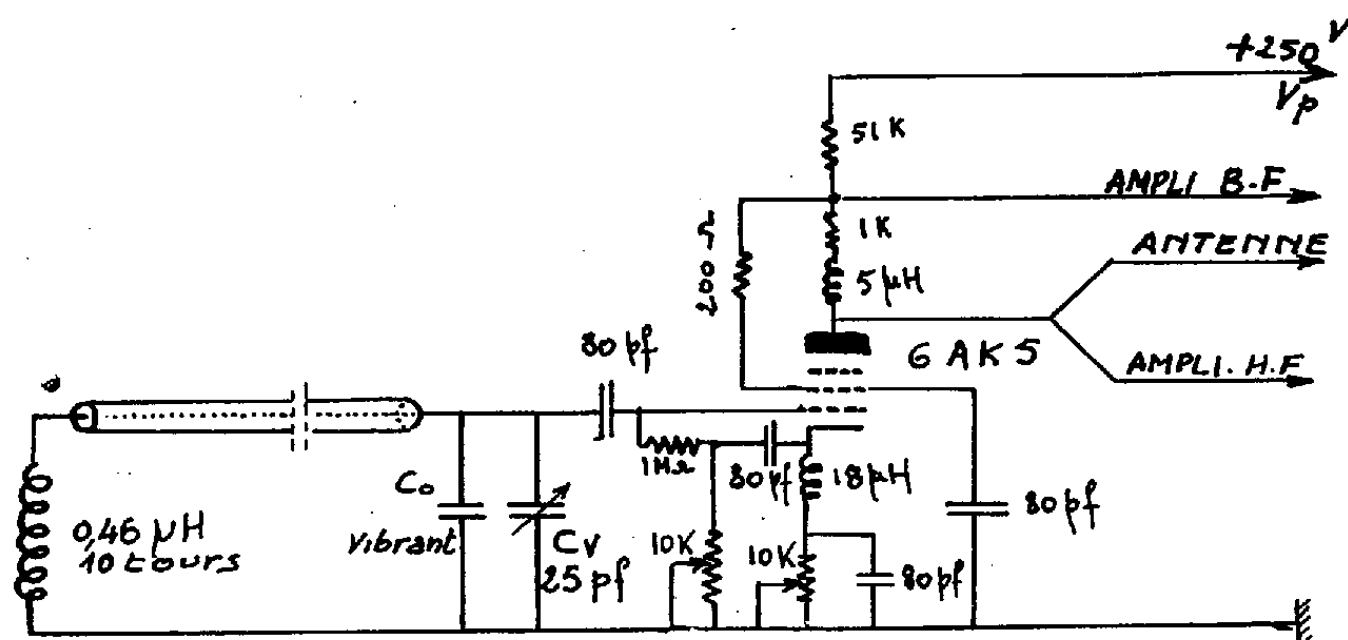


Fig. 2. — Coefficient de surtension en fonction de la variation de tension plaque ΔV_p .

de ⁽²⁾ par :

a. un champ magnétique directeur convenablement stabilisé par les dispositifs des références ⁽³⁾ et ⁽⁴⁾;

b. un retournement complet des spins nucléaires car la condition de passage adiabatique $\nu(dH/dr) (1/\gamma h_1^2) \ll 1$ est mieux réalisée.

En effet, on a pu réduire le gradient dH/dr à 77 Gs/cm en abaissant à 300 kHz l'écart entre les fréquences de retournement et de détection grâce à un blindage très soigné des deux sondes évitant des couplages parasites.

2. *Le bobinage à haute surtension.* — Nous utilisons comme spectrographe autodyne un oscillateur du type Seiler ⁽⁵⁾ (fig. 1). Celui-ci en fonc-

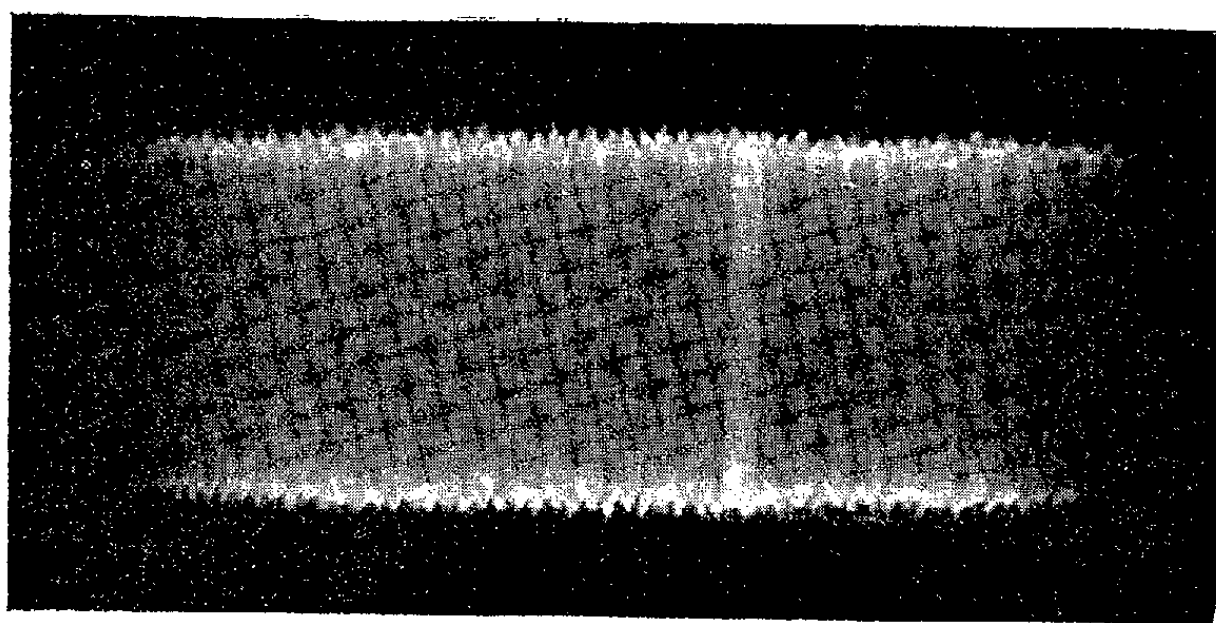


Fig. 3a. — Battements obtenus après hétérodynage. Balayage en 2 s.

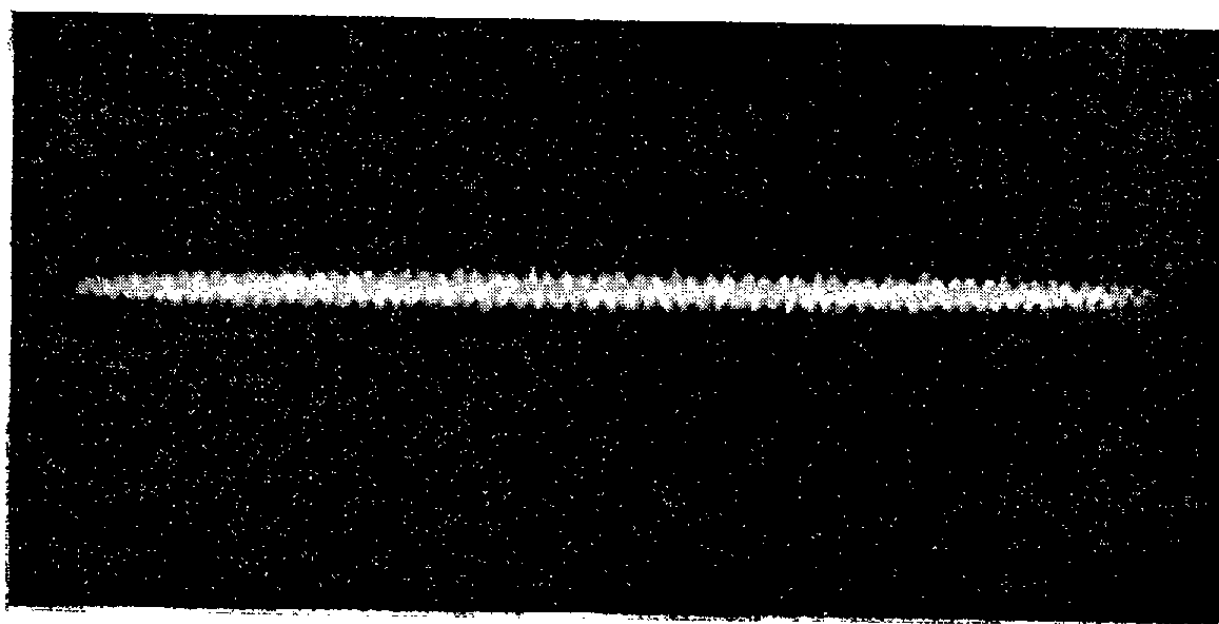


Fig. 3b. — Bruit correspondant en l'absence d'autooscillation.

tionnement normal permet de détecter la R. M. N. et de mesurer le facteur de retournement.

En dessous de la limite d'accrochage l'appareil fonctionne comme une détectrice à réaction. La polarisation grille a été réglée de telle sorte que cette limite d'accrochage soit obtenue pour une tension plaque $V_0 = 250$ V, et nous avons étudié la surtension en fonction de la variation de tension plaque $\Delta V_p = V_0 - V$ (fig. 2). Cette surtension a été déduite de la bande passante du circuit ainsi obtenu. Elle est bien stable sur plusieurs minutes mais sur des intervalles de temps plus longs il subsiste une certaine

dérive malgré les précautions prises : ensemble thermiquement et acoustiquement isolé, stabilisation de toutes les tensions. La surtension mesurée atteint 21 500 alors que le Q naturel de la bobine enfermée dans son blindage n'est que de 76.

3. *Circuits de mesure.* — Pour éviter de perturber le circuit oscillant le signal est prélevé sur la plaque de la détectrice à réaction très légèrement chargée. Ce signal attaque ensuite l'entrée d'un amplificateur H. F. à large bande (circuits surcouplés) linéaire de gain 40 db sur 4 MHz. Une détection par cristal permet de mesurer le niveau d'oscillation après étalonnage.

Le signal précédent attaque également une lampe à cathode asservie dont la sortie est couplée à un récepteur hétérodyne qui délivre une tension B. F. de fréquence $f_m - f_L$, où f_m est la fréquence du signal de la détectrice à réaction et f_L la fréquence de l'oscillateur local.

4. *Résultats.* — En alimentant la bobine à haute surtension avec le courant d'eau où la polarisation magnétique des protons a été retournée, nous avons obtenu le fonctionnement en autooscillateur du type Maser.

La photographie des battements ainsi obtenus (*fig. 3*) montre l'absence de toute modulation d'amplitude parasite contrairement aux observations de certains auteurs ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾ qui, à vrai dire, opéraient en régime transitoire.

La tension obtenue aux bornes de la bobine est d'environ 100 mV et dépend, en particulier, de la surtension et du débit. Cette tension sera étudiée en détail théoriquement et expérimentalement dans une publication prochaine.

(1) H. BENOIT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3053.

(2) H. BENOIT, P. GRIVET et L. GUIBÉ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1985.

(3) C. FRIC, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3602.

(4) M. SAUZADE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 205.

(5) E. O. SEILER, *Q. S. T.*, novembre 1941, p. 26.

(6) P. F. CHESTER, P. E. WAGNER et J. G. CASTEL, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 281.

(7) G. FEHER, I. P. GORDON, E. BUCHLER, E. A. GÉRÉ et C. D. THURMOND, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 221.

(Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,
B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses, Seine.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Couplage indirect et temps de relaxation T_1 des protons d'une solution de NO_3NH_4 dans les champs faibles.* Note de MM. **HENRI BENOIT** et **HENRI OTTAVI**, présentée par M. Louis de Broglie.

On utilise un Maser d'un type déjà décrit ⁽¹⁾. Nous avons obtenu trois raies d'émission correspondant aux trois fréquences de résonance des protons dans la solution concentrée de nitrate d'ammonium dans un champ magnétique de 2,8 Gs. Nous avons pu comparer les temps de relaxation T_1 des protons liés à l'oxygène ou à l'azote.

1. *Dispositif expérimental.* — Nous avons amélioré les conditions de fonctionnement de l'appareillage décrit dans ⁽¹⁾, en employant une pompe plus puissante ce qui réduit à 2 s, le temps de parcours du liquide de l'électroaimant de polarisation à la bobine du Maser. Le débit est alors de 70 cm³/s. Le champ tournant h_1 dans la bobine B_1 est d'amplitude suffisante pour retourner les spins de tous les protons de la solution, même en présence du couplage indirect N et H.

Cependant, pour déceler chacune des trois composantes, nous avons été obligés d'employer une surtension artificielle considérable du circuit oscillant, dont fait partie la bobine B_2 du Maser. La surtension employée est de l'ordre de 30 000, car on est gêné par un bruit parasite bien plus intense que lorsqu'on emploie de l'eau pure, observation que nous n'avons pas encore expliquée.

2. *La solution de nitrate d'ammonium.* — Nous avons utilisé du nitrate d'ammonium pur pour analyse (Merck) où la quantité de fer est inférieure à 0,0002 %. Le pH de la solution est ajusté à 1 par addition d'acide nitrique pur. Le spectre de résonance magnétique nucléaire est bien connu, il a été étudié en champ fort ⁽²⁾ et en champ faible ⁽³⁾.

La solution utilisée contient 60 % en poids de NO_3NH_4 . Les concentrations des protons contribuant d'une part à la raie centrale, d'autre part à chacune des raies latérales sont proportionnelles à 5,45 et 1.

3. *Première méthode de mesure du couplage indirect.* — La figure 1 a été obtenue en balayant en champ magnétique : on observe les trois raies d'émission du nitrate d'ammonium. Ce champ de balayage a été étalonné par comparaison avec le champ créé par les bobines d'Helmholtz. La valeur du couplage indirect ainsi mesurée est

$$J = 24,9 \pm 0,5 \text{ mGs.}$$

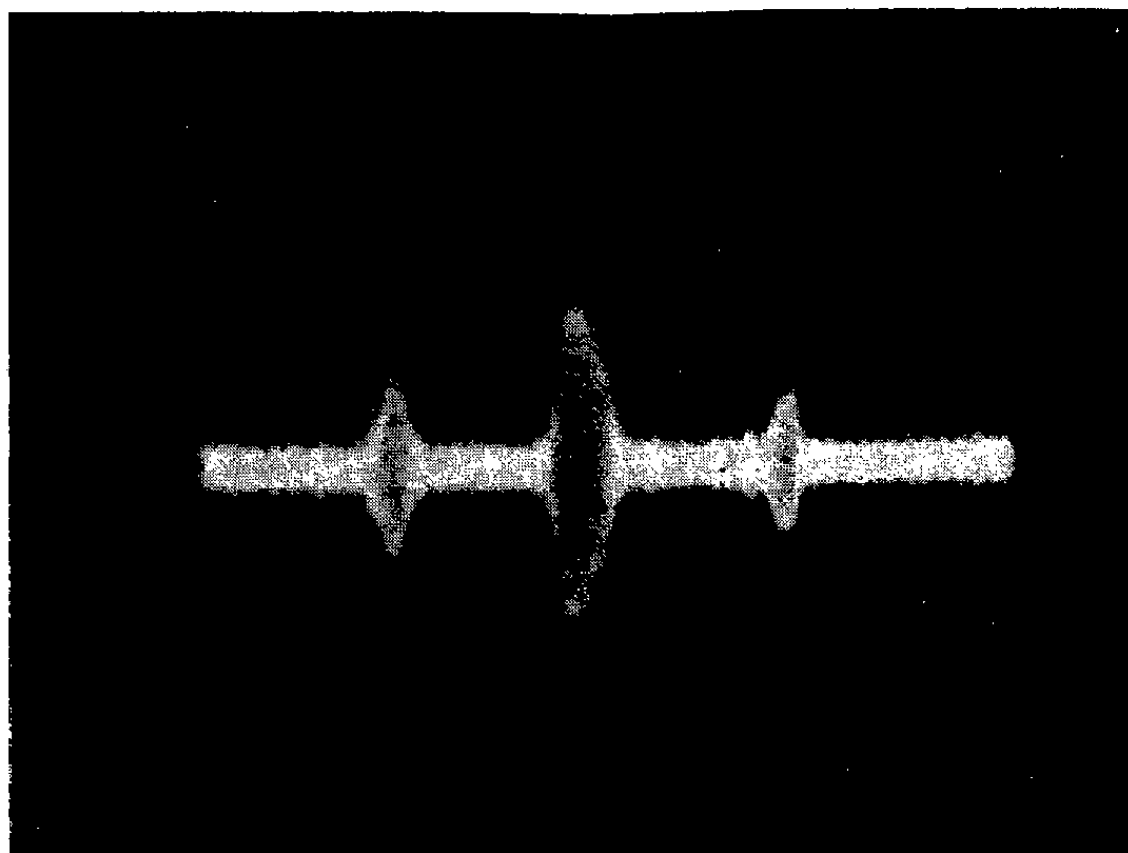
La précision de cette mesure est limitée essentiellement par la difficulté du pointage du sommet de la raie.

4. *Deuxième méthode de mesure du couplage indirect.* — Lorsque le condensateur d'accord du circuit varie, le Maser réalisé ici présente trois fréquences d'oscillation correspondant aux trois fréquences d'émission des protons, le champ magnétique directeur restant constant. Ces fréquences ont été

mesurées au périodemètre B. F. La différence des fréquences correspondant aux deux raies latérales est 106 ± 2 Hz, soit $J = 25 \pm 0,5$ mGs.

La précision n'est plus alors limitée par la précision du pointé du sommet de la raie. Elle est limitée par l'entraînement de fréquence, considérable dans les conditions où nous opérons ici. Cette précision pourrait être notablement améliorée en utilisant un champ directeur plus homogène.

5. *Intensité relative des raies. Évaluation du temps de relaxation.* — La figure 1 montre que les raies latérales sont moins intenses que la raie centrale. Nous avons constaté que la hauteur de la raie centrale obtenue



Oscillogramme représentant les trois raies d'émission du nitrate d'ammonium, balayage en champ : 51 mGs.
La dissymétrie entre les raies latérales est accidentelle.

avec un champ de polarisation $H'_0 = 1500 \pm 200$ Gs était égale à la hauteur des raies latérales avec un champ $H_0 = 7500$ Gs, d'où $H_0/H'_0 = 5 \pm 0,6$, la polarisation des protons correspondant aux raies latérales est donc 5 fois inférieure à celle de la raie centrale.

Or on a signalé qu'il y a 5,45 fois plus de protons qui contribuent à la raie centrale, qu'à chacune des raies latérales. La dépolarisation par relaxation pendant la durée de parcours entre l'électroaimant et la bobine a donc la même valeur pour les raies centrales et latérales, les temps de relaxation T_1 des protons liés à l'azote et à l'oxygène sont donc les mêmes à 10 % environ.

La valeur de ce temps de relaxation T_1 est d'environ 1,7 s; elle a été mesurée par la méthode de ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ H. BENOIT, P. GRIVET et H. OTTAVI, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1985; 248, 1959, p. 220.

⁽²⁾ R. A. OGG, *Discussions de la Faraday Soc.*, 17, 1954, p. 215.

⁽³⁾ J. M. ROCARD, *Thèse*, Paris, 1958.

(Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne, B. P., n° 9, Fontenay-aux-Roses.)

RADIOACTIVITÉ. — *Sur la structure de certaines poussières radioactives.* Note (*) de MM. MARCEL GUILLOT et ANDRÉ DELAVAL, présentée par M. René Fabre.

On montre, à l'aide de plaques nucléaires α , que l'aérosol résultant de la transformation dans l'air d'émanations en dépôt actif est constitué de particules solides en suspension dans un « gaz » radioactif dont les atomes restent isolés.

Un cas intéressant de genèse de poussières radioactives est celui où, dans l'air, un radioisotope de gaz rare donne lieu, par transmutation, à la formation d'atomes isolés d'autres radioéléments.

Le cas qui a été, le premier, étudié dès le début des recherches sur la radioactivité naturelle, est celui de la filiation des émanations, le radon donnant naissance à une famille d'éléments non gazeux constituant le « dépôt actif » du radium, de même que le thoron engendrait le « dépôt actif » du thorium, et l'actinon le « dépôt actif » de l'actinium. Les premiers expérimentateurs, et en particulier Marie Curie, ont constaté que les objets environnant une préparation de radium devenaient, au bout de quelques heures, superficiellement radioactifs à leur tour, à distance. On a d'abord cru à une radioactivité « induite » ⁽¹⁾. On a compris ultérieurement que la transmission de la propriété radioactive du radium aux objets qui l'environnaient se faisait par transmutation du radium en radon gazeux, d'abord, lequel se répandait dans l'atmosphère et donnait ensuite naissance successivement aux radiums A, B, C, C' et C'', enfin au radium D, tous éléments de numéros atomiques 81 à 84, ne pouvant exister qu'à l'état solide, et montrant, par suite, une grande aptitude à s'adsorber sur les parois solides environnantes.

Mais on peut se demander ce qui se passe lorsque, dans une atmosphère gazeuse privée de poussières et de surfaces solides, les atomes du gaz rare se transmutent individuellement en atomes d'autres éléments. Ceux-ci vont-ils immédiatement s'agglutiner entre eux pour former des particules solides, ou peuvent-ils subsister, au moins pendant un certain temps dans l'air, à l'état individuel, c'est-à-dire, en fait, à l'état gazeux ? Ce problème a été longtemps difficile à aborder du point de vue expérimental. Des essais anciens de C. Chamié ⁽²⁾ avaient montré par une méthode photographique que l'air chargé de radon contenait en réalité des particules solides sur lesquelles ce gaz rare radioactif était fortement adsorbé : on obtenait, sur des clichés photographiques examinés au microscope, après développement, des images en « oursin » sur lesquelles il était possible d'identifier par leur longueur, et sans aucune ambiguïté possible, les trajets α provenant du radon. Même quand des précautions étaient prises pour éviter la présence de dépôt actif, on obtenait toujours la mise en évidence de poussières de cet ordre chargées de radon adsorbé, de sorte que l'aspect

des particules solides de dépôt actif ne se distinguait guère, sauf par la longueur des trajets α particuliers à chaque élément, de ces pseudo-particules de radon.

La possibilité d'utiliser les émulsions nucléaires spécialement sensibles aux particules α permet maintenant de réaliser dans de bien meilleures conditions des expériences de ce genre, puisqu'on peut identifier avec certitude les trajets α isolés, aussi bien que ceux qui sont groupés, et qu'il est possible dans chaque cas de caractériser le radioélément émetteur, par la mesure de la longueur du trajet α . Pour la commodité de l'expérience, on a préféré faire appel au thoron et à ses successeurs : Une source de radiothorium « émanante », préparée par la méthode de Hahn, est placée dans une boîte d'assez grande dimension, qui constitue un réservoir d'air contenant en suspension, d'une manière permanente, une concentration invariable en dépôt actif et en thoron, le tout en équilibre radioactif. Il suffit de prélever un peu de l'atmosphère intérieure de ce réservoir pour examiner l'état des particules. On a utilisé plusieurs dispositifs classiques pour séparer dans cet air activé les poussières solides de la partie gazeuse. Pour cela, on a employé successivement la méthode de Cottrell (dépôt électrostatique sur électrodes métalliques dans un champ électrique de 1500 à 2 000 V/cm), puis un dispositif à chicanes multiples dont les parois étaient enduites d'un mélange adhésif, fraîchement étalé, à base de térébenthine et de caoutchouc non vulcanisé. Enfin, on a procédé par condensation d'un brouillard de vapeur d'eau sur les poussières, celles-ci étant ensuite entraînées mécaniquement lors de la coalescence de ce brouillard. L'expérience a montré que toutes ces méthodes conduisaient quantitativement au même résultat, c'est-à-dire que le rapport entre l'activité globale initiale du gaz avant traitement, au rapport de l'activité du même gaz dépoussiéré, était invariable, quel que soit celui des procédés indiqués ci-dessus qu'on utilisait. On a encore obtenu le même résultat en procédant à une filtration du même gaz sur papier antiarsines colmaté.

Cette concordance de résultats semble indiquer que, lorsque toutes les poussières radioactives sont éliminées, il reste toujours une partie gazeuse dont la radioactivité globale est (en pouvoir ionisant total) de 40 % de l'activité initiale, dans les conditions de l'expérience. Il est impossible d'admettre qu'une activité aussi importante soit attribuable au seul thoron, puisque la courte période de cet élément (de l'ordre de 1 mn) ne permet pas au gaz rare radioactif de subsister, pendant la durée de traitement envisagée, au-delà de quelques minutes.

L'hypothèse s'impose donc de l'existence d'atomes du dépôt actif subsistant à l'état individuel, c'est-à-dire gazeux. Pour le vérifier, on a mis en contact des plaques nucléaires, d'une part avec le gaz non traité, d'autre part avec le gaz dépoussiéré. Le résultat obtenu, après développement, est d'une grande netteté. Dans le premier cas, on trouve sur les plaques,

d'une part, des traces α individuelles isolées; d'autre part, en très grand nombre, des « oursins » formés de traces α de longueurs inégales, correspondant à tous les éléments présents dans les particules de dépôt actif. Dans le deuxième cas, au contraire, on ne trouve sur la plaque que des traces α isolées et des étoiles à deux ou trois branches. C'est la preuve que l'hypothèse formulée était exacte.

Nous pensons que, dans le cas de l'explosion atomique, le même phénomène peut intervenir. Tandis que les poussières résultant de l'explosion elle-même et de ses effets mécaniques directs sont manifestement composées de particules solides normales et de diamètres quelconques mais généralement assez gros, l'atmosphère chargée de gaz rares à poids atomiques élevés, isotopes du xénon et du krypton, va pouvoir ultérieurement donner naissance, dans les mêmes conditions que celles envisagées plus haut, à des radioisotopes successeurs qui se trouveront dans les mêmes conditions que les atomes du dépôt actif. Il est donc raisonnable de penser qu'une partie de ces successeurs pourra exister, au moins dans certaines conditions et pendant un certain temps, à l'état d'atomes individuels qui se comporteront par conséquent comme des atomes de gaz. Ce phénomène pourrait contribuer à une plus grande dispersion des retombées radioactives, les poussières très fines de l'aérosol étant dispersées dans un milieu radioactif « gazeux ».

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) M^{me} SKŁODOWSKA CURIE, *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, 30, 1903, p. 289.

(2) C. CHAMIE, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1243; 185, 1927, p. 770 et 1277; 186, 1928, p. 1838, *J. Phys. Rad.*, 10, 1929, p. 44.

(Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, Paris.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Une méthode pour étudier les propriétés électromagnétiques du méson π chargé.* Note de MM. LAZARE GOLDZAHL, BERNARD JOUVET, MAURICE MATHIEU et JACQUES POYEN, présentée par M. Francis Perrin.

On analyse la possibilité d'étudier la structure électromagnétique des mésons π en observant les électrons projetés par ceux-ci. Ces mêmes expériences fourniraient un nouveau test pour déterminer le spin du méson π .

Lorsque des particules chargées traversent la matière, elles projettent des électrons. Ce phénomène est observé dans les chambres de Wilson et plus encore dans les chambres à bulles. Quand l'énergie de liaison de l'électron est faible par rapport à l'énergie cinétique de la particule incidente le choc peut être considéré comme élastique, sauf s'il y a création de particules : par exemple d'un photon émis par freinage.

L'énergie maximum E'_m qui peut être transférée à l'électron est donnée par la formule

$$(1) \quad E'_m = 2mc^2 \frac{p^2 c^2}{m^2 c^4 + M^2 c^4 + 2mc^2(E + Mc^2)}.$$

Les sections efficaces des électrons projetés par une particule de masse M , de charge égale à celle de l'électron, de spin 0 ou 1 et de moment magnétique normal sont données respectivement par les formules de Bhabha ⁽¹⁾ et de Massey et Corben ⁽²⁾.

Nous avons intégré ces formules de façon à obtenir la section efficace d'un électron projeté avec une énergie cinétique comprise entre une valeur x et l'énergie cinétique maximum E'_m . Nous obtenons pour ces sections efficaces σ_0 et σ_1 en centimètres carrés par électron,

$$(2) \quad \sigma_0 = \frac{2\pi r_e^2 mc^2}{\beta^2} \left[\frac{1}{x} - \frac{1}{E'_m} + \frac{\beta^2}{E'_m} \text{Log} \frac{x}{E'_m} \right],$$

$$(3) \quad \sigma_1 = \frac{2\pi r_e^2 mc^2}{\beta^2} \left[\frac{1}{x} - \frac{1}{E'_m} + A \text{Log} \frac{E'_m}{x} + B(E'_m - x) + C(E'^2_m - x^2) \right].$$

Avec

$$A = \frac{1}{3E_c} - \frac{\beta^2}{E'_m}, \quad B = \frac{1}{3} \left[\frac{1}{(E + Mc^2)^2} - \frac{\beta^2}{E_c E'_m} \right],$$

$$C = \frac{1}{12E_c(E + Mc^2)^2}, \quad E_c = \frac{(Mc^2)^2}{mc^2}.$$

Dans les formules (2) et (3) M , E , p et β sont la masse, l'énergie cinétique, l'impulsion et la vitesse de la particule incidente; m et r_e la masse et le rayon classique de l'électron. Les énergies sont exprimées en MeV, les impulsions en MeV/c, les vitesses en fraction de la vitesse de la lumière et les surfaces en centimètres carrés. Les formules (2) et (3) sont obtenues en supposant l'électron et la particule incidente ponctuels et leur interaction

uniquement électromagnétique. Une structure des particules ou un nouveau type d'interaction modifieraient les sections efficaces.

Les électrons projetés avec une grande impulsion peuvent être utilisés pour étudier la structure du méson π . La structure des particules intervient dans la section efficace de diffusion par l'intermédiaire d'une fonction de q^2 , carré de la quadri-impulsion échangée ⁽³⁾.

On peut commencer à mettre en évidence la structure d'une particule lorsque $|q^2|^{-1/2}$ (exprimé en centimètres) est de l'ordre de grandeur du rayon quadratique moyen de la particule.

Pour des mésons π de 20 GeV qu'on peut espérer obtenir prochainement avec un accélérateur, $|q^2|^{-1/2} \sim 10^{-13}$ cm. Cela permettrait de mettre en évidence le rayon du méson π s'il est de cet ordre ou, étant données les incertitudes expérimentales, légèrement supérieur.

La non-linéarité des équations du méson π conduit à prévoir un rayon quelque peu inférieur à 10^{-13} cm.

Dans le cas de mésons π de 20 GeV, les électrons projetés ont une énergie maximum de 10,3 GeV. La section efficace des électrons projetés d'énergie comprise entre 8 et 10,3 GeV est, d'après la formule (2) : $0,9 \cdot 10^{-30}$ cm²/électron.

Cette expérience peut être réalisée au moyen de chambres à bulles avec champ magnétique en mesurant les courbures des trajectoires des deux particules émergentes. L'impulsion de la particule incidente avant le choc est connue avec une précision plus grande que celle qu'on obtiendrait par la mesure de la courbure de sa trajectoire. Avec une chambre à bulles de 1 m de long fonctionnant avec un mélange de propane et d'iodure de méthyle ou de fréon, 100 000 clichés devraient permettre d'obtenir une centaine d'événements correspondant à une section efficace de 10^{-30} cm²/électron.

Cette expérience permettrait également d'obtenir une confirmation directe de la nullité du spin du méson π . En effet, s'il n'a pas un spin nul, son moment magnétique intervient dans la section efficace [formules (2) et (3)]. En attribuant par exemple au méson π un spin 1 avec moment magnétique normal, le calcul montre une augmentation de la section efficace de projection des électrons par rapport à celle d'un méson π de spin 0. Pour des mésons π de 20 GeV et des électrons projetés d'énergie comprise entre 8 GeV et l'énergie maximum (10,3 GeV) ce rapport est de 1,7. Pour des mésons π de 9 GeV et des électrons projetés d'énergie comprise entre 2,5 GeV et l'énergie maximum (2,96 GeV) le rapport est de 1,5 et les sections efficaces correspondant à des spins de 0 à 1 sont comprises entre 1 et $2 \cdot 10^{-30}$ cm²/électron.

La détermination actuelle du spin (zéro) du méson π repose essentiellement sur l'utilisation du principe du bilan détaillé ⁽⁴⁾. Clark, Roberts et Wilson, auteurs de cette étude, ont fait des réserves sur la validité de

cette méthode; de plus, la détermination directe du spin de cette particule, par la mesure de la distribution angulaire des mésons μ de désintégration fournit des résultats contradictoires ⁽³⁾. Bien que ces réserves ne soient généralement pas prises en considération, il peut cependant paraître utile d'avoir une nouvelle méthode de détermination directe du spin du méson π .

(1) H. J. BHABHA, *Proc. Roy. Soc.*, A 164, 1939, p. 257.

(2) H. Y. MASSEY et H. C. CORBEN, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 35, 1939, p. 463.

(3) R. HOFSTADTER, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 214.

(4) CLARK, ROBERTS et WILSON, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 649.

(5) R. MARSHAK, *Méson physics*, Mc Graw-Hill Book Company, 1952, p. 161;
C. M. G. LATTES et P. S. FREIER, *Congrès de Venise*, sept. 1957.

(Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'adsorption chimique réversible du soufre à la surface du cuivre aux températures élevées.* Note (*) de M. JACQUES OUDAR, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans un travail récent Oudar et Bénard ⁽¹⁾ ont étudié certaines particularités de la réaction de sulfuration du cuivre lorsque celui-ci est soumis à hautes températures, à une atmosphère d'hydrogène contenant des traces d'hydrogène sulfuré dont la concentration est suffisante pour assurer la formation du sulfure. Ils ont montré en particulier que cette réaction s'opérait dans ces conditions suivant un processus de germination et croissance identique à celui qui avait été signalé antérieurement par Grønlund ⁽²⁾ et Menzel ⁽³⁾ dans le cas de la réaction d'oxydation du cuivre sous basses pressions d'oxygène.

Nous nous sommes proposé à la suite de ce premier travail de caractériser l'action du soufre sur le cuivre, lorsque la teneur en hydrogène sulfuré du mélange hydrogène-hydrogène sulfuré utilisé n'est plus suffisante à la température choisie pour assurer la formation du sulfure. On constate dans de telles conditions deux effets distincts : une chimisorption du soufre à la surface du métal et une dissolution de soufre à l'intérieur du réseau métallique. La nécessité de mesurer les très faibles quantités de soufre mises en jeu et de distinguer la part dont est responsable chacun des deux phénomènes exclut la plupart des méthodes usuelles. La méthode mise au point par Bénard et Laurent ⁽⁴⁾ qui utilise le soufre radioactif ³⁵S est au contraire particulièrement bien appropriée : l'emploi de soufre de haute activité permet d'atteindre en effet une très bonne précision.

Nous avons utilisé comme matière première du cuivre de haute pureté (99,999 %) dont le contenu en soufre est inférieur à 0,0001 %. Les échantillons sous forme de plaquettes de 1 mm d'épaisseur pour une surface de 2 cm² environ, étaient préparés par polissage sur papier abrasif humide, puis polissage électrolytique dans un bain d'acide phosphorique. Un recuit préalable sous hydrogène purifié permettait d'éliminer la couche d'oxyde ou d'oxygène adsorbé éventuellement présente.

Le rapport des constituants H₂S/H₂ dans l'atmosphère sulfurante était fixé par la réalisation d'un équilibre Cu₂S*—Cu—H₂S*—H₂ à une température convenablement choisie. Pour les rapports les plus faibles les mélanges ainsi obtenus étaient ensuite dilués dans l'hydrogène. Le sulfure dont nous partions était préparé par combinaison directe de cuivre pulvérent avec le soufre radioactif ³⁵S. Les pressions partielles d'équilibre adoptées sont celles données par Richardson et Antill ⁽⁵⁾. Les phénomènes de ségrégation thermique étaient en grande partie évités pendant la préparation du mélange gazeux et le traitement des échantillons de cuivre, grâce à une circulation des gaz en circuit fermé.

L'activité en surface après traitement était obtenue de la façon suivante. Plusieurs comptages étaient effectués en différents points de la surface et la moyenne des mesures adoptée. Puis on répétait la même opération après avoir enlevé des tranches successives de cuivre parallèlement à la surface par polissage électrolytique. La courbe donnant l'activité du soufre dissous en fonction de la profondeur de pénétration est représentée sur la figure 1. L'extrapolation de cette courbe à l'origine fournit la correction OA' à apporter à la première mesure OA pour obtenir la valeur AA' de l'activité du soufre réellement fixé en surface. Il est intéressant de remarquer que la correction due au soufre dissous devient de plus en plus faible quand l'atmosphère s'appauvrit en hydrogène sulfuré; la précision dans la mesure de l'activité de surface demeure ainsi appréciable même

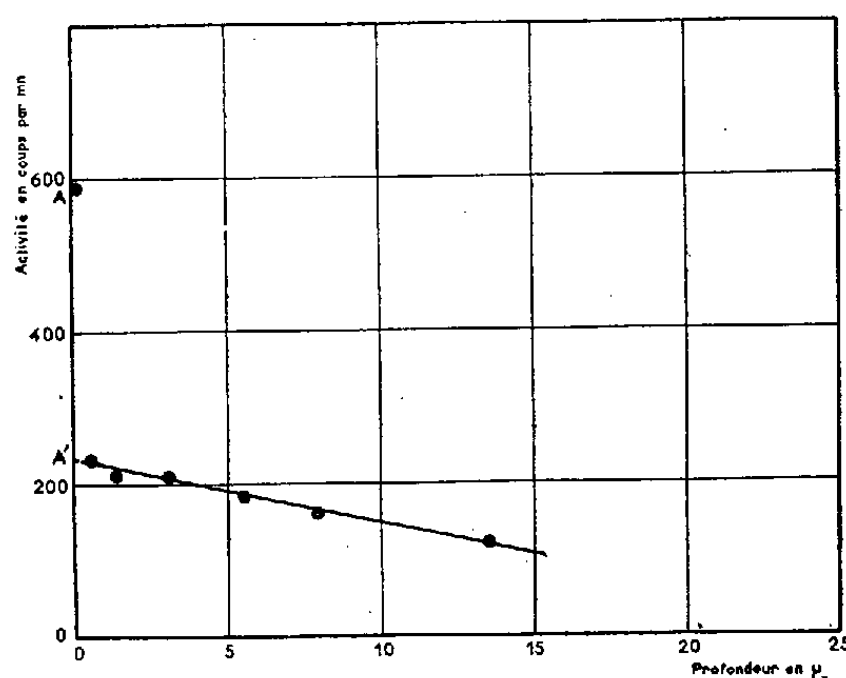


Fig. 1.

pour de très faibles valeurs. De nombreux essais ont été faits dans le but de fixer les conditions dans lesquelles il convient d'effectuer le refroidissement pour que l'activité mesurée soit effectivement celle présentée par la surface à la température de l'expérience.

Une série d'expériences a été effectuée à 830°C à différentes pressions partielles d'hydrogène sulfuré pour une même pression totale : 10 cm Hg. On constate que l'activité varie de façon continue en fonction du rapport p_{H_2S}/p_{H_2} (fig. 2). La succession des états d'équilibres réversibles réalisés dans ces conditions définit l'isotherme de chimisorption du soufre sur le cuivre à 830°C. L'activité mesurée en surface atteint pour des rapports p_{H_2S}/p_{H_2} supérieurs à 10^{-4} une valeur maximale sensiblement constante. On peut donc penser que cette valeur correspond à un état de saturation de la surface. En rapportant les différentes activités trouvées à cette activité maximale, on définit un taux de recouvrement θ de la surface. Il résulte de nos mesures que, pour $\theta = 100\%$, la superficie dont peut disposer chaque atome de soufre fixé à la surface d'un échantillon polycristallin est $15 \pm 3 \text{ \AA}^2$, si l'on adopte un coefficient de rugosité de la surface

égal à l'unité. En supposant un arrangement des atomes de cuivre en surface intermédiaire entre les arrangements qui existent dans les plans (100), (110) et (111) on trouve par site une superficie moyenne de $6,8 \text{ \AA}^2$. On peut donc en conclure que la couverture maximale de la surface correspond sensiblement à un atome de soufre pour deux atomes de cuivre. Cette répartition des atomes de soufre en une couche monoatomique est compatible avec les dimensions de l'ion S^{2-} qui occuperait dans le cas d'un assemblage compact une superficie de $10,5 \text{ \AA}^2$. Nous avons retrouvé cette même valeur maximale dans toutes les expériences effectuées à des températures telles que le rapport $\text{pH}_2\text{S}/\text{pH}_2$ corresponde bien à la partie asymptotique supérieure de l'isotherme se rapportant à la température choisie. Il est bien entendu qu'une correction devrait être apportée à ces résultats

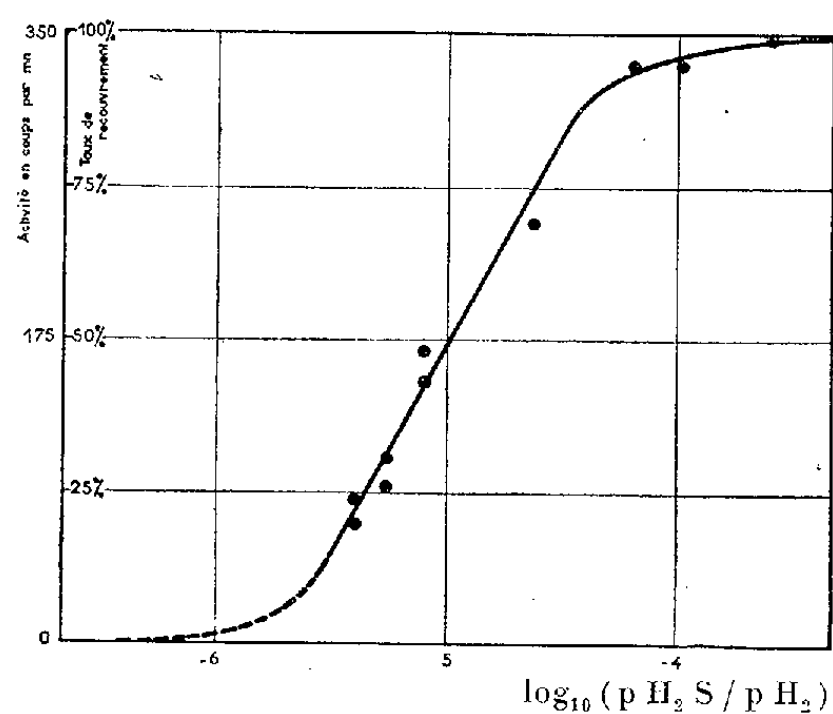


Fig. 2.

pour des surfaces dont le coefficient de rugosité serait supérieur à l'unité.

Pour des taux de recouvrement compris entre 25 et 75 % la variation linéaire de 0 avec $\log_{10}(\text{pH}_2\text{S}/\text{pH}_2)$, qui apparaît sur la figure 2, montre que les résultats expérimentaux sont assez bien représentés par l'isotherme de Temkin, ce qui laisse supposer que l'énergie d'adsorption varie linéairement dans ce domaine avec le taux de recouvrement.

Les méthodes qui ont été utilisées dans ces expériences nous ont permis, d'autre part, de réaliser une étude de la solubilité du soufre dans le cuivre entre 600 et 1000°C, qui fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) J. OUDAR et J. BENARD, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 295.

(2) F. GRØNLUND, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 660.

(3) J. BENARD, F. GRØNLUND, J. OUDAR et M. DURET, *Z. Electrochem.* (sous presse).

(4) J. BENARD et J. F. LAURENT, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 593.

(5) F. D. RICHARDSON et J. E. ANTILL, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 22.

(E. N. S. C. P., Laboratoire de Chimie minérale B,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5^e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Polarographie du vanadium trivalent en milieu acétique.*

Note (*) de MM. PIERRE SOUCHAY et JEAN GANDEBŒUF, transmise par M. Georges Chaudron.

Nous avons prouvé précédemment (2) l'existence d'un complexe acétique très stable dans les solutions de V^{3+} en tampon acétique et l'absence d'ions basiques, contrairement à Lingane et Meites (1) qui expliquaient ainsi le dédoublement des vagues. Étude de ces solutions, qui peuvent présenter jusqu'à quatre vagues.

Les solutions sont 0,5 en $NaClO_4$; 0,2 en HAc (CH_3CO_2H), et renferment des concentrations diverses en $HClO_4$ ou $NaAc$; celle de V^{3+} est 0,01 ou 0,004. On remarque l'existence de quatre vagues, dénommées a , b , c , d et pouvant apparaître simultanément (courbe 7).

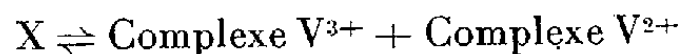
Vague a. — C'est la seule qui existe en milieu acide ($E_{1/2} = 0,500$). Elle est due à V^{+++} , et son importance diminue lorsque la concentration en $NaAc$ croît. La proportion de V^{+++} libre, évaluée par le rapport vague a /hauteur totale, est du même ordre que celle obtenue par potentiométrie (2) quoique systématiquement plus faible.

Vagues c et d. — Elles apparaissent dans les milieux suffisamment riches en $NaAc$, condition propice à la formation du complexe. Tant que b n'a pas complètement disparu, c est plus élevée que d , sinon elles sont sensiblement égales, quel que soit le rapport $NaAc/HAc$ (par exemple, 11, obtenue avec $NaAc$ 0,2 reste la même que HAc , soit 0,2 ou 0,02), et quelle que soit la concentration en $NaAc$ (3).

Ainsi, c et d appartiennent au complexe acétique, et leur dualité s'expliquerait par la réduction de la moitié de V de ce complexe (qui renferme deux atomes V^{3+}), sous la forme d'un composé intermédiaire X renfermant V sous les deux états de valence III et II (fait fréquent chez les éléments à plusieurs degrés de valence).

La stabilité de X est faible, car si l'on électrolyse une solution 0,01 en V^{3+} , 0,2 en $NaAc$, 0,1 en HAc , 0,5 en $NaClO_4$ sur cathode de mercure jusqu'à réduction de la moitié de V^{3+} , et qu'on polarographie ensuite (courbe 12), les hauteurs relatives des vagues se conservent, alors que c aurait dû disparaître, si X était stable.

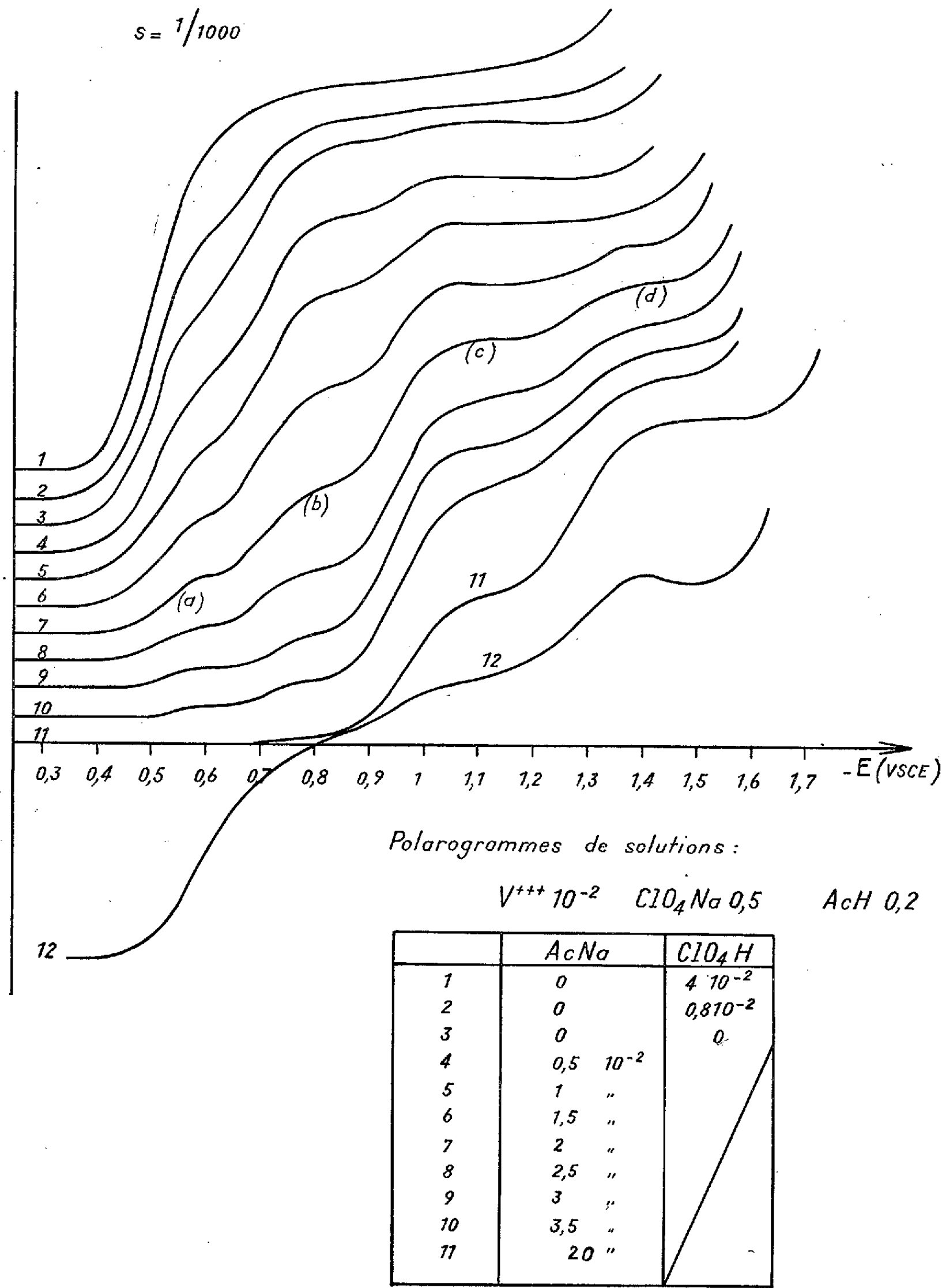
Néanmoins la vitesse de dismutation :



est suffisamment faible pour que X puisse être réduit dans une deuxième étape, sinon le complexe V^{3+} se reformerait instantanément, et d n'existerait pas (4).

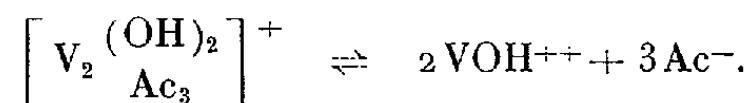
Vague b. — Quoique b n'appartienne pas au complexe acétique, il semble bien qu'elle se forme aux dépens de celui-ci, car si sa proportion était représentée par c et d , les valeurs seraient bien inférieures à celles obtenues

par potentiométrie. Ainsi, la courbe 3 (HAc seul) n'indiquerait que des traces de complexe acétique, alors que manifestement la potentiométrie en indique une forte proportion.



On doit donc admettre que *b* est une vague cinétique, se formant par dissociation du complexe acétique au fur et à mesure de la réduction;

l'espèce réductible ne peut être V^{+++} (vague a) mais plutôt VOH^{++} , en équilibre suivant :



Comme nous l'avons montré, la proportion de VOH^{++} à l'équilibre est assurément très faible, mais cet équilibre doit se déplacer rapidement dans le sens \rightarrow à mesure que VOH^{++} se réduit.

Néanmoins, ce déplacement n'est pas trop rapide, sinon c et d disparaîtraient complètement au profit de b , dont l'importance diminue d'ailleurs lorsque la concentration en NaAc augmente, à cause de l'accroissement de vitesse de la réaction inverse \leftarrow . Elle disparaît lorsque la concentration en NaAc est devenue assez forte ($> 0,04$).

Enfin, la vitesse dans le sens \rightarrow doit croître avec la concentration, si bien que l'importance de (b) par rapport à $(c) + (d)$ doit croître lorsque la concentration de V^{3+} augmente. Exemple :

		Concentration NaAc = 0,02.		Concentration NaAc = 0,01.	
		V = 0,01.	V = 0,001.	V = 0,01.	V = 0,001.
Importance en %	$a \dots \dots$	16	8	37	22
	$b \dots \dots$	27	9	44	23
	$c \dots \dots$	42	60	16	47
	$d \dots \dots$	14	24	2	8
		56		18	
		84		55	

(*) Séance du 29 juin 1959.

(¹) LINGANE et MEITES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2525.

(²) GANDEBŒUF et SOUCHAY, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 358.

(³) Noter qu'en milieu très faiblement acide (NaAc sans HAc) apparaissent des anomalies, comme en spectrophotométrie, dues à la nature colloïdale des solutions (vagues étalées et difficilement interprétables).

(⁴) On expliquerait l'accroissement de c par rapport à d en milieu plus acide, par le fait que cette dismutation deviendrait notable.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la nature du noir de carbone sur son caractère radicalaire.* Note (*) de MM. JEAN-BAPTISTE DONNET, GASTON HENRICH et LOUIS GELDREICH, présentée par M. Jacques Duclaux.

Il n'y a pas de rapport entre la teneur en radicaux libres des noirs de carbone et leur surface ni non plus entre la teneur en radicaux libres et la concentration en hydrogène. Même les noirs non renforçants contiennent des radicaux libres en concentration appréciable. On peut établir que les électrons non liés décelables dans un noir de carbone sont uniquement situés en surface.

Dans une Note antérieure (¹), nous avons exposé une méthode chimique de dosage des sites actifs présents à la surface des noirs de carbone et il nous a paru souhaitable d'étendre cette détermination à des noirs de différents types.

Les dix noirs étudiés ici diffèrent beaucoup par leur composition chimique, leur surface et leur diamètre particulaire.

Ils ont été traités à 80° C par une solution benzénique de 2.2'-azobisisobutyronitrile jusqu'à taux d'azote constant, selon la technique déjà décrite.

La purification après traitement est effectuée par extraction au benzène dans un appareil soxhlet jusqu'à ce que le taux d'azote reste constant. A partir du taux d'azote on calcule la teneur en radicaux libres superficiels et l'on obtient les résultats ci-dessous :

Nom commercial du noir.	Diamètre des graines (Å).	Surface (m ² /g) (B. E. T.).	Taux d'azote fixé (mg/g).	Nombre de radicaux fixés		$\frac{R}{C}$	$\frac{H}{C}$
				par gramme.	par mètre carré.		
Vulcan 6 (^a)	175	129	1,53	0,66.10 ²⁰	0,51.10 ¹⁸	0,018	0,04
Sphéron 6 (^a)	250	120	2,65	1,14 »	0,95 »	0,023	0,046
Philblack E (^b)	250	107	3,55	1,55 »	1,45 »	0,036	0,048
» O (^b)	295	75	3,41	1,47 »	1,96 »	0,048	0,06
» A (^b)	510	39,5	1,62	0,70 »	1,77 »	0,043	0,040
Sterling V (^a)	510	25	0,63	0,28 »	1,12 »	0,027	0,068
» MT (^a)	4 724	6,6	0,60	0,24 »	3,64 »	0,089	0,049
Carbolac I (^a)	106	1 000	17,30	7,42 »	0,74 »	0,018	0,12
Monarch 71 (^a)	171	419	4,50	1,93 »	0,46 »	0,011	0,061
Elf I (^a)	236	145	2,90	1,22 »	0,84 »	0,021	0,084

(^a) Noir fabriqué par la Société Godfrey L. Cabot Inc.

(^b) Noir fabriqué par la Phillips Chemical Co.

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

1° Il n'y a pas de rapport direct entre la surface des noirs et leur taux en radicaux libres, ce qui a déjà été mentionné par Garten (²). Tous les noirs de carbone étudiés contiennent des radicaux libres superficiels, leur taux dépendant des conditions de préparation;

2° Kranis et Collins (³), opérant par résonance magnétique électronique, ont déterminé récemment le nombre total d'électrons non liés, présents dans différents noirs de carbone et ils ont trouvé les résultats suivants,

exprimés en nombre d'électrons non liés par gramme de noir :

Philblack A : 1.10^{20} ;

» E : $0,81.10^{20}$;

» O : $0,8.10^{20}$;

Sphéron 6 : $1,4.10^{20}$.

Compte tenu des erreurs inhérentes aux deux techniques, la concordance entre ces résultats et les nôtres est très bonne. Cette concordance permettrait d'affirmer que les électrons non liés contenus dans le noir de carbone sont uniquement superficiels car, en effet, la résonance magnétique dose le nombre total de spins et notre technique les seuls électrons non liés superficiels.

3° D'autre part, connaissant le taux d'hydrogène des noirs étudiés on peut calculer pour chaque noir le rapport atomique : hydrogène/carbone (H/C). De plus, la surface d'un atome de carbone aromatique étant de $2,46 \text{ \AA}$ et, si l'on suppose que les atomes superficiels du noir de carbone occupent la même surface qu'un atome de carbone aromatique, ce qui permet une première approximation, on peut calculer le nombre d'atomes de carbone superficiels de chacun des noirs étudiés et faire le rapport : nombre de radicaux libres/nombre d'atomes de carbone superficiels (R/C):

Les résultats sont donnés dans le tableau et l'on note qu'il n'y a aucune corrélation entre H/C et R/C, contrairement à ce qui a été mis en évidence par Uebersfeld ⁽¹⁾ dans le cas des charbons.

4° Enfin, plusieurs auteurs ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁶⁾ ont supposé que le renforcement du caoutchouc pouvait être dû à un mécanisme radicalaire entre le caoutchouc et le noir de carbone.

Les sept premiers noirs du tableau I sont des noirs pour caoutchouc, les trois derniers, non renforçants, des noirs colorants. Si le nombre de radicaux libres par unité de surface est plus élevé chez les premiers il existe aussi des radicaux en quantité notable chez les suivants qui, cependant, sont sans action renforçante. Il semble donc que le renforcement du caoutchouc n'est pas dû uniquement à la présence de radicaux superficiels, la différence entre les taux en radicaux libres des deux catégories de noir étant loin d'être significative. Cette conclusion recoupe celles de Kraus et Collins ⁽³⁾, basées sur d'autres faits expérimentaux.

M. F. Boulangier et les laboratoires des Houillères du bassin de Lorraine ont effectué les dosages carbone-hydrogène.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) J. B. DONNET et G. HENRICH, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3230.

(2) V. A. GARTEN et G. K. SUTHERLAND, *Proc. III, Rubber Technologie Conf.*, 1954, p. 536.

(3) G. KRAUS et R. L. COLLINS, *Rubber World*, 139, 1958, p. 219.

(4) J. UEBERSFELD, *Congrès International de Chimie industrielle*, Liège, 1958.

(5) W. F. WATSON, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1955, p. 1281.

(6) J. W. WATSON, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 32, 1956, p. 204; *Rubber Chem. Techn.*, 30, 1957, p. 987.

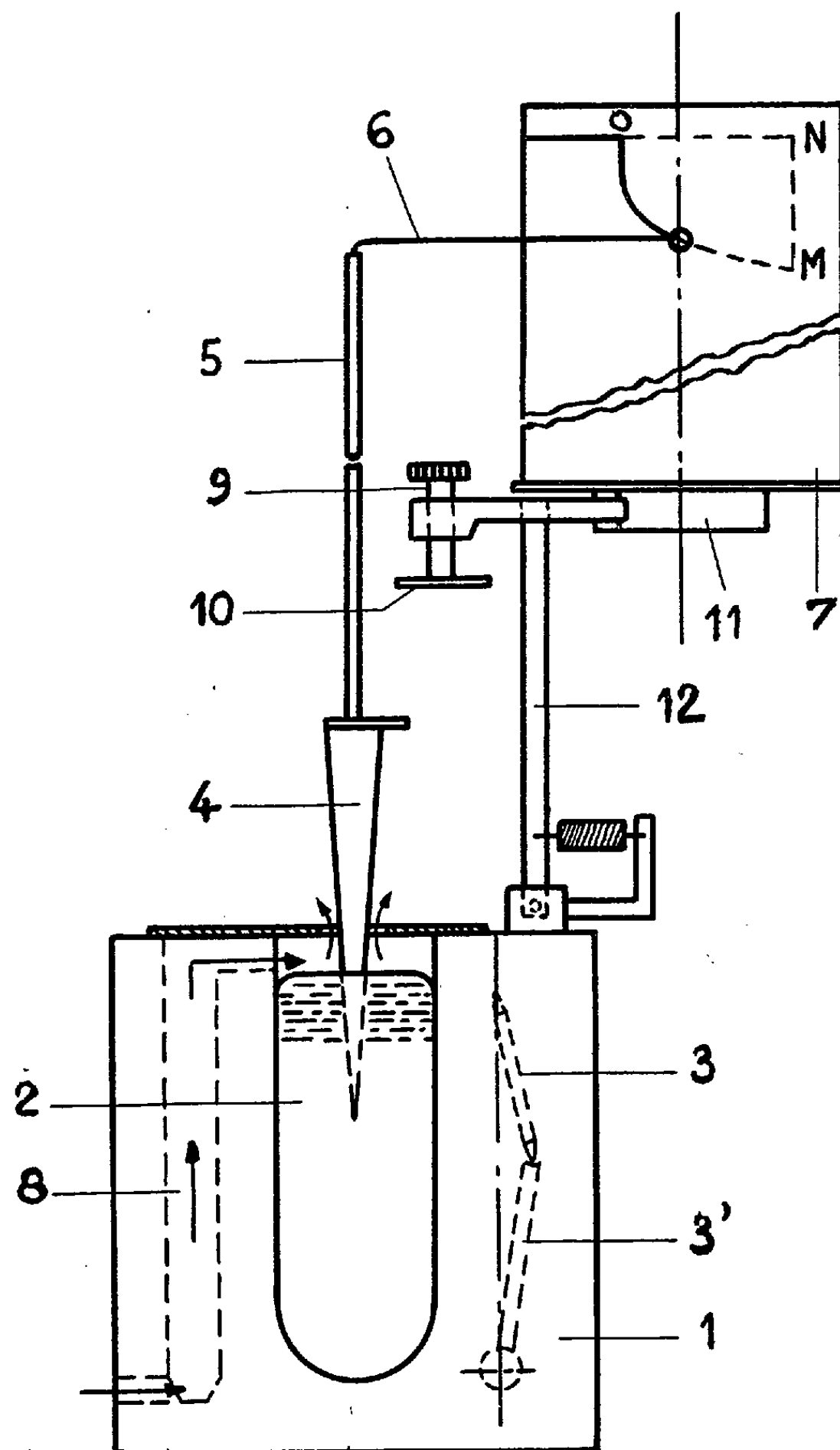
CHIMIE PHYSIQUE. — *Appareil de mesure de la rigidité des gels colloïdaux.* Note (*) de MM. MARCEL CHOPIN et GÉRARD CHOPIN, transmise par M. Pierre Chevenard.

Les mesures relatives aux suspensions et aux gels colloïdaux n'ont une signification que s'il est possible de contrôler exactement leur mode de formation et l'évolution de leurs caractéristiques. Parmi ces dernières les propriétés mécaniques des gels jouent un rôle important dans de nombreuses industries; en outre, les modifications de structure qu'elles révèlent sont liées par exemple aux phénomènes biochimiques dont les gels sont le siège. Les viscosimètres rotatifs s'appliquent à des gels de très faible rigidité, et soumettent ces matériaux fragiles à des efforts susceptibles de fausser les résultats. C'est principalement à l'étude des gels de rigidité plus grande, voisins de ceux souvent employés industriellement, que s'applique l'appareil que nous avons construit en nous inspirant des considérations qui précèdent.

Cet appareil, que nous avons appelé géloplastographe, est représenté schématiquement par la figure. Il est constitué par un bloc d'aluminium coulé 1, chauffé électriquement, et sur sa face verticale est ménagée une cavité 2 de forme allongée, fermée par une plaque épaisse et amovible d'aluminium, non représentée sur la figure. Cette plaque appuie sans joint sur la face usinée du bloc, avec un large recouvrement périphérique facilitant la transmission calorifique. S'il s'agit de constituer un gel à l'aide d'une suspension colloïdale préparée dans des conditions définies, on porte le bloc d'aluminium à une température un peu supérieure à celle qui provoque la gélification, et l'on coule dans la cavité cette suspension qui peut être relativement épaisse, jusqu'à ce qu'elle déborde d'un trop plein. La régulation de température est assurée par deux tiges articulées en invar 3 et 3' constituant un triangle aplati dont la base dilatable est formée par le bloc d'aluminium, et dont la variation de hauteur commande le circuit de chauffage d'une puissance relativement élevée. La contraction du bloc due au contact de la suspension provoque immédiatement l'action du régulateur, et la chute momentanée de température est limitée à un degré environ. Grâce à l'isothermie du bloc et à la stabilité de la température, la transmission de chaleur s'effectue d'une manière uniforme dans la masse du gel, sans qu'il soit nécessaire de recourir à une agitation qui serait du reste impraticable avec les concentrations adoptées.

Les propriétés mécaniques du gel ainsi constitué peuvent être mesurées de différentes manières, par exemple à l'aide d'un plongeur conique 4, de forme effilée, lié par la tige 5 au porte-plume 6, et dont la descente est enregistrée sur le tambour 7. Afin d'éviter la formation d'une croûte à la surface du gel, celle-ci est léchée par un courant d'air comme

l'indiquent les flèches, saturé de vapeur à la même température, et déplacé par thermosiphon au contact d'une mèche imbibée d'eau ou de solvant, contenue dans le conduit 8. Le tambour, mû par un moteur synchrone, indique l'instant où le gonflement du gel étant terminé, on doit, à l'aide de la vis de réglage 9 portant le disque 10, amener à son contact l'extrémité du plongeur, puis par une translation axiale du tambour, l'aiguille au zéro de la graduation. La rotation se poursuit, et après un temps donné une came 11 agissant sur un levier 12 portant la vis de réglage 9, provoque le lâcher du plongeur. La plume trace la courbe OM et la rigidité du gel est déterminée en fonction de l'ordonnée finale MN lue après un temps constant. Pour réduire au minimum les frictions, le porte-plume 6 pivote à l'extrémité de la tige 5 et un petit vibreur électromagnétique est adjoint au support de cette tige.



Il est possible de modifier, dans de larges limites, les conditions d'expérimentation : températures (jusqu'à 200°C), durées, poids et forme du

plongeur, afin de les adapter aux colloïdes étudiés. Dans le cas des suspensions de gélatine, par exemple, dont la gélification est obtenue par refroidissement, des conduits ménagés dans le bloc et traversés par un courant d'eau, permettent également une étude dans des conditions définies. Une publication sera ultérieurement consacrée à l'essai des gels de farines ou d'amidons.

(*) Séance du 29 juin 1959.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur un type de piles à phases liquides.*

Note (*) de M^{me} **MONIQUE DUPEYRAT**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Soient des solutions de bromure de lauryltriméthylammonium : A et B dans l'eau, C et D dans le nitrobenzène; A et C d'une part, B et D de l'autre sont en équilibre de partage. On monte une pile ainsi constituée : Ag | AgCl | KCl (sat.) | sol. A | sol. C | sol. D | sol. B | KCl (sat.) | AgCl | Ag. On compare la f.é.m. de cette pile à celle d'une pile de concentration en phase nitrobenzénique seule.

Les piles à phases liquides ont été étudiées dès 1914 par Beutner et Baur sur des « modèles » biologiques complexes. Un travail plus systématique a été entrepris ultérieurement, en particulier par Karpfen et Randles ⁽¹⁾ et par Bonhoeffer, Kahlweit et Strehlow ⁽²⁾ à partir de systèmes plus simples comportant une phase aqueuse et une phase non miscible à l'eau dans lesquelles on dissolvait deux électrolytes. Nous avons tenté de simplifier encore le problème en utilisant un seul électrolyte, un sel d'ammonium quaternaire à longue chaîne, que nous avons étudié dans les phases eau-nitrobenzène.

Des mesures de conductivité préliminaires ont montré que dans la gamme de concentrations étudiées ce corps était un électrolyte fort, entièrement dissocié en solution dans le nitrobenzène saturé d'eau aussi bien qu'en solution aqueuse ⁽³⁾.

Pour constituer une pile à phases liquides, on utilise un tube en U portant un robinet à la partie inférieure. Celui-ci étant fermé on introduit dans une des branches un couple de solutions de bromure de lauryl-triméthyl-ammonium respectivement dans l'eau et dans le nitrobenzène, préalablement amenées à l'équilibre de partage et correspondant à une concentration initiale dans le nitrobenzène c_1 , dans la deuxième un autre couple de solutions correspondant à une concentration initiale c_2 ($c_2 > c_1$ par exemple). Chaque phase aqueuse est reliée par l'intermédiaire d'un pont de gélose à NO_3NH_4 ⁽⁴⁾ concentré à une solution de KCl saturée dans laquelle plonge une électrode réversible au calomel. Les électrodes sont réunies respectivement aux bornes d'un millivoltmètre enregistreur de grande résistance d'entrée.

Quand on ouvre le robinet on mesure une différence de potentiel stable au bout de 1 h environ et qui reste sensiblement constante pendant 24 h. La borne reliée à la solution la plus concentrée est négative par rapport à l'autre, donc de signe contraire à celui de l'ion à longue chaîne de l'électrolyte ⁽⁵⁾.

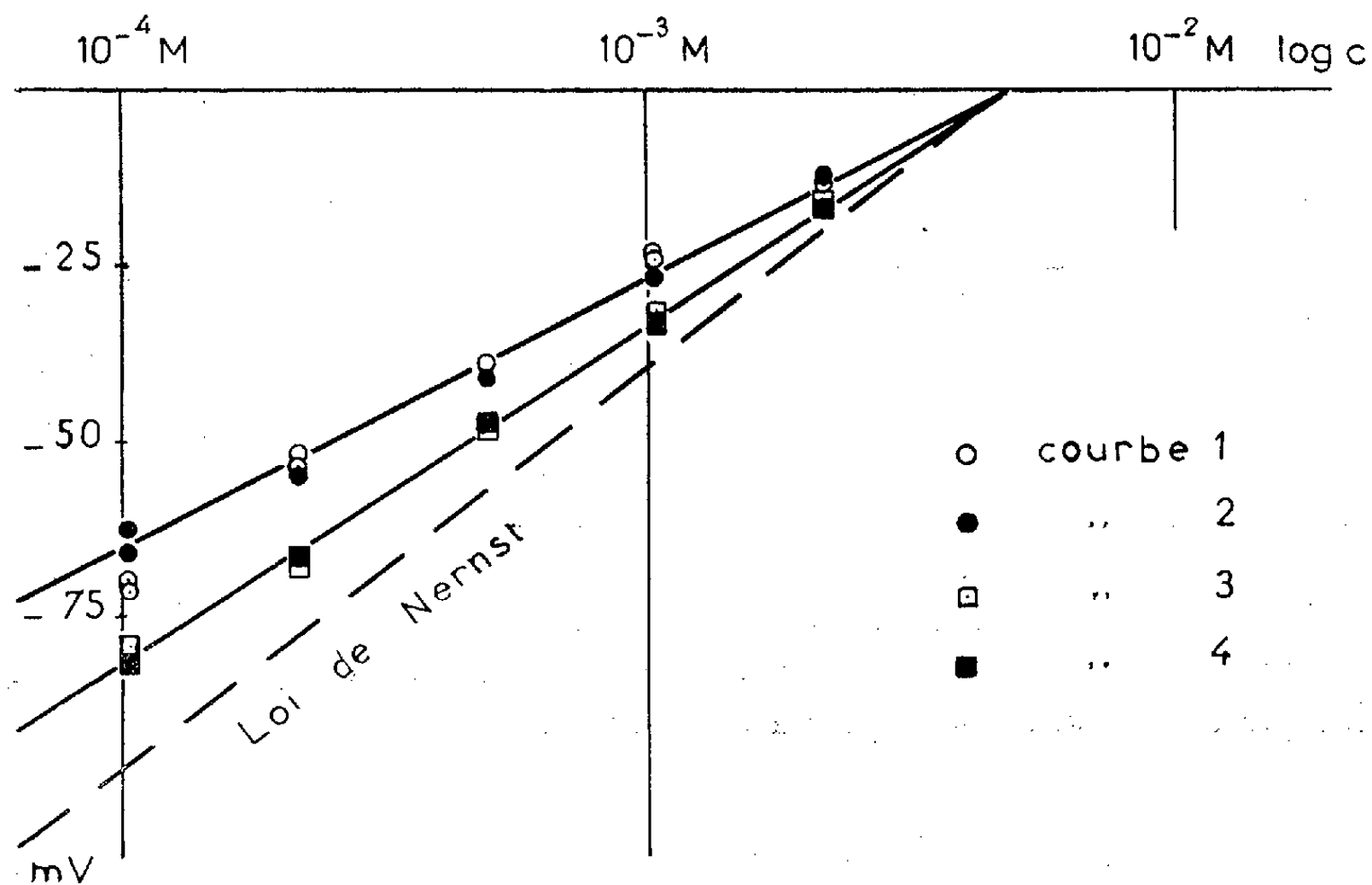
Réalisons un certain nombre de piles en faisant varier la concentration dans l'une des branches tout en maintenant dans l'autre branche une concentration constante et plus élevée. Traçons une courbe représentant la force électromotrice mesurée en fonction du logarithme de la concen-

tration : nous obtenons une droite dont la pente correspond à $\Delta V = 39$ mV pour un rapport de concentration 10 (courbe 1).

Nous avons cherché à déterminer l'origine de cette différence de potentiel.

Remarquons d'abord qu'il ne peut s'agir d'un potentiel d'adsorption. En effet, Dean, Gatty et Rideal ont montré que s'il y avait dans le système un ion capable de diffuser d'une phase à l'autre il ne pouvait pas s'établir de potentiel d'adsorption permanent.

Il ne s'agit pas davantage d'un potentiel de distribution. On peut montrer qu'il n'intervient pas si un seul sel est « partagé » entre deux phases. Karpfen et Randles l'ont vérifié pour différents sels.



On pourrait alors penser que la f. é. m. mesurée est essentiellement un potentiel de jonction ⁽⁶⁾, ces potentiels n'étant pas éliminés dans le montage décrit. Toutefois l'ion Br^- est beaucoup plus mobile que le cation à longue chaîne ⁽⁷⁾, et dans ces conditions l'effet dû à la différence de mobilité des ions devrait avoir le signe contraire de celui qu'on observe.

Pour plus de certitude, nous avons cherché à supprimer (ou tout au moins à atténuer) le potentiel de jonction en remplaçant la voie du robinet par l'équivalent, en phase organique, d'un pont de gélose à KCl : pont à nitrobenzène immobilisé dans un gel de chlorure de polyvinyle, contenant en solution un électrolyte organique dont les deux ions ont sensiblement le même encombrement (par exemple laurylsulfate de lauryl-triméthylammonium). Nous avons alors obtenu une droite dont la pente correspond à 49 mV pour un rapport de concentrations 10 (courbe 3). La différence de potentiel, loin d'être annulée, se rapproche de celle que donnerait une pile de concentration.

Nous avons alors réalisé de véritables piles de concentration en phase organique, en plongeant dans les solutions nitrobenzéniques seules (en l'absence de solutions aqueuses) des électrodes d'argent bromuré reliées à l'appareil de mesure — d'abord en réalisant la jonction par la voie du robinet (courbe 2), ensuite par un « pont » au laurylsulfate de lauryl-triméthyl-ammonium (courbe 4).

On constate que les courbes 1 et 2 sont pratiquement confondues, ainsi que les courbes 3 et 4. On serait donc amené à penser que la couche aqueuse surmontant chaque phase nitrobenzénique joue le même rôle qu'une électrode susceptible de capter un seul type d'ions (Br^-). Le dispositif permettrait alors de mettre en évidence un potentiel d'électrode sans intervention d'un métal échangeur d'ions, c'est-à-dire dans des conditions qui peuvent exister chez les êtres vivants.

Si les f. é. m. des piles de concentration dans le nitrobenzène (courbe 4) n'ont pas les valeurs qu'on pourrait attendre d'après la loi de Nernst, c'est vraisemblablement parce que les ponts utilisés n'éliminent pas totalement les potentiels de jonction. Nous obtenons, en effet, le même écart par rapport à la loi de Nernst, que l'« électrode » soit l'argent bromuré ou la couche aqueuse. Dans ces conditions il paraîtrait bien étonnant que la cause de ces écarts fût localisée aux électrodes.

Il reste à expliquer l'origine de la f. é. m. de la pile à phases liquides que nous avons décrite. Nous pensons, sans avoir été en mesure de le vérifier jusqu'à présent, que cette f. é. m. pourrait être due à la grande différence de vitesse de passage de chaque ion à travers l'interface, l'ion à longue chaîne étant « piégé » à cette interface.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) F. M. KARPEN et J. E. B. RANDLES, *Trans. Far. Soc.*, 49, 1953, p. 823.

(2) K. F. BONHÖFFER, M. KAHLWEIT et H. STREHLOW, *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, 1, 1954, p. 21.

(3) Pour mémoire, le coefficient de partage eau-nitrobenzène est de l'ordre de 2 pour le bromure de lauryl-triméthyl-ammonium utilisé ici.

(4) Nous avons adopté NO_2NH_2 de préférence à KCl afin d'éviter d'introduire des ions Cl^- qui risqueraient de perturber le phénomène, du fait de leurs propriétés très voisines de celles des ions Br^- .

(5) Nous avons observé un phénomène de signe inverse avec le laurylsulfate de sodium.

(6) C'était la conclusion à laquelle étaient arrivés Bonhöffer et ses collaborateurs en étudiant le chlorure de lithium dans la quinoléine.

(7) Nous l'avons vérifié grâce à des mesures de nombre de transport; jusqu'à présent cette vérification n'a pu être que qualitative, les mesures s'étant avérées très délicates.

(Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Paris).

PHOTOCIMIE. — *La préparation de l'hydroperoxyde de cumène par oxydation photosensibilisée.* Note (*) de MM. **ANDRÉ ÉTIENNE** et **ANDRÉ LE BERRE**, présentée par M. Charles Dufraisse.

La peroxydation photochimique du cumène peut être réalisée facilement avec des lampes fluorescentes de faible puissance, en présence d'un sensibilisateur convenable, tel que l'anthraquinone, lequel, agissant comme photo-initiateur de réaction de chaîne, supprime la période d'induction et accélère la réaction. Ce procédé peut être employé conjointement avec des catalyseurs d'autoxydation connus.

De nombreux travaux ont été consacrés, particulièrement ces dernières années, à l'étude des réactions photosensibilisées, en vue, soit d'élucider leur mécanisme [(1) à (5)], soit de les utiliser comme moyens de synthèse de composés intéressants [(5) à (7)].

Nous avons voulu étudier spécialement les conditions de l'oxydation photosensibilisée du cumène, afin de nous rendre compte de l'intérêt que pourraient avoir les procédés photochimiques, par rapport aux procédés catalytiques utilisés industriellement, pour préparer l'hydroperoxyde de cumène.

L'oxydation photosensibilisée a été effectuée en laboratoire sur une masse liquide de cumène de 100 ml (86 g), contenant le sensibilisateur, placée dans un tube à la base duquel arrive un courant d'oxygène; cet appareil est disposé à l'un des foyers d'un réflecteur elliptique destiné à concentrer les rayons d'une source de lumière (lampes à vapeur de mercure, à incandescence ou fluorescentes) placées verticalement à l'autre foyer.

a. L'influence de divers composés susceptibles de fonctionner comme sensibilisateurs a d'abord été étudiée à froid (environ 15°) et sous la forte irradiation d'une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression de 500 W (rayonnement intense émis à 3 650 Å). Alors que, dans ces conditions, l'oxydation photochimique sans sensibilisateur est pratiquement négligeable, en présence d'anthraquinone, par exemple, on constate la formation d'une quantité assez importante d'hydroperoxyde (accompagné d'un peu d'eau oxygénée) qui s'accroît avec la concentration du sensibilisateur jusqu'à une valeur optimale correspondant au maximum d'absorption lumineuse (environ 0,700 g, pour 100 ml de cumène, contenant $5 \cdot 10^{-4}$ mole-g d'anthraquinone, au bout de 1 h d'irradiation); toutefois, la réaction se ralentit rapidement, sans doute par suite de la formation de produits secondaires colorés qui diminuent l'absorption lumineuse du sensibilisateur.

L'anthraquinone et la benzophénone se sont révélées être les produits les plus simples donnant des résultats convenables, le premier étant toutefois supérieur au second. Il est à noter, néanmoins, que quelques dérivés anthraquinoniques fournissent une quantité d'hydroperoxyde légèrement plus élevée que l'anthraquinone; d'autres, au contraire, en donnent beaucoup moins. Quelques quinones acéniques possèdent aussi une certaine

activité, inférieure toutefois à celle de l'anthraquinone et il en est de même pour des composés tels que l'acridine, la phénazine la chlorophylle et l'éthyléosine.

b. A chaud, l'autoxydation en chaîne du cumène, accélérée par l'élévation de température, se superpose à l'action du sensibilisateur, laquelle se ramène alors à une photo-initiation de réaction de chaîne. On constate, en effet, en irradiant le cumène contenant un sensibilisateur, avec la lampe à vapeur de mercure de 500 W, que la quantité d'hydroperoxyde formée croît avec la température, et d'autant plus vite que le sensibilisateur est plus actif. Par exemple, pour 100 ml de cumène contenant $6 \cdot 10^{-4}$ mole-g d'anthraquinone ou de ses dérivés benzoylé-2, formylé-2, bromé-2, ou $2 \cdot 10^{-3}$ mole-g de benzophénone, on obtient au bout de 1 h à 100-105°, respectivement 9,6, 10,5, 10,1, 10 et 5,8 g d'hydroperoxyde. Les quantités obtenues, soit par simple chauffage, soit par irradiation à chaud avec la même lampe, en l'absence de sensibilisateur (initiation par les radiations ultraviolettes), ont été respectivement de 0,330 et 2,750 g. Ces nombres mettent bien en évidence l'effet accélérateur des sensibilisateurs.

Cependant, lorsque l'irradiation est prolongée, on s'aperçoit vite que la réaction se ralentit. Par exemple, 100 ml de cumène contenant $6 \cdot 10^{-4}$ mole-g d'anthraquinone, donnent après 1, 2 et 3 h d'irradiation à 100-105°, respectivement 9,6, 19 et 24 g d'hydroperoxyde et, après 4 h, seulement 25,5 g (Rdt < 60 %). D'autre part, l'autoxydation par simple chauffage, à 100-105°, nécessite 7 h pour donner la même quantité d'hydroperoxyde, avec un meilleur rendement (80 %). Le rendement assez peu élevé, obtenu dans la réaction photosensibilisée, est dû sans doute à une décomposition photochimique, vraisemblablement provoquée par les radiations de courtes longueurs d'onde émises par la lampe à vapeur de mercure.

En effet, si l'on réalise un filtrage sommaire de ces radiations nuisibles au moyen d'une solution assez concentrée de fluoranthène (qui élimine les radiations de $\lambda < 4200 \text{ \AA}$), on constate que l'oxydation photochimique non sensibilisée progresse sensiblement comme l'autoxydation thermique, c'est-à-dire que l'initiation par les radiations ultraviolettes n'a plus lieu. Par contre, en présence d'anthraquinone, la formation de l'hydroperoxyde redevient rapide, bien que les radiations supérieures à 4200 \AA émises par la lampe utilisée n'aient qu'une faible énergie, et le rendement est élevé (en 4 h, 22,5 g, Rdt > 80 %).

Ces constatations nous incitent à penser que l'anthraquinone (absorbant jusqu'à 4300 \AA) a une action sensibilisatrice pour les radiations de longueurs d'onde comprises entre 4200 et 4300 \AA environ, et qu'il est inutile de faire appel à des lampes puissantes émettant des radiations plus courtes, nuisibles en ce qui concerne la stabilité de l'hydroperoxyde. Il s'ensuit qu'il est préférable d'utiliser des sources lumineuses telles que des lampes à incandescence ou, mieux, des lampes fluorescentes. Les premières, en effet, dissipent une grande partie de leur énergie sous forme de rayonnement infra-

rouge, inutile dans le cas présent; les secondes, au contraire, possèdent une émission spectrale assez délimitée, qui peut d'ailleurs correspondre à l'absorption utile de l'anthraquinone (environ 3 800-4 300 Å), et bien, que de faible puissance (de 16 à 40 W), elles doivent convenir particulièrement bien.

Nous l'avons vérifié en effectuant l'oxydation photosensibilisée avec une lampe fluorescente ordinaire, type bleu actinique, de 16 W, dont la répartition spectrale s'étend de 3 600 à 4 600 Å (maximum d'émission à 4 000 Å). Dans ces conditions, on obtient en 4 h à 100-105°, 27,6 g d'hydroperoxyde (Rdt > 80 %), c'est-à-dire une quantité plus grande, pendant le même temps, qu'avec la lampe à vapeur de mercure de 500 W, et plus grande également qu'avec une lampe à incandescence de 500 W.

c. D'autre part, nous avons constaté que l'oxydation photochimique, dans les conditions qui viennent d'être indiquées, était compatible avec l'utilisation de certains adjuvants déjà signalés pour l'autoxydation non photochimique du cumène (bases organiques ou sels minéraux et organiques alcalins et alcalino-terreux). Alors que, pour obtenir 30 g d'hydroperoxyde à partir de 100 ml de cumène, il faut, dans le cas du simple chauffage à 100-105°, plus de 7 h sans adjuvant, 4 h 30 en présence de pyridine, et 6 h 30 en présence de carbonate de potassium, avec une irradiation par lampe fluorescente en présence d'anthraquinone, il faut, pour obtenir la même quantité d'hydroperoxyde, 5 h sans adjuvant, 3 h 30 en présence de pyridine et un peu moins de 3 h 30 en présence de carbonate de potassium (dans tous ces exemples, les taux de conversion et les rendements sont respectivement de l'ordre de 35 et 80 %).

En conclusion, on doit faire ressortir que l'oxydation photosensibilisée du cumène en son hydroperoxyde peut avoir lieu avec une dépense d'énergie lumineuse très faible, et que, en synergie avec des catalyseurs utilisés pour l'oxydation non photochimique, elle peut réduire dans des proportions intéressantes la durée de l'opération.

Un exposé détaillé des travaux présentés succinctement ci-dessus sera publié dans un autre Recueil.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) *Symposium de Harrowgate*, septembre 1949; *J. Soc. Dyers and Col.*, 65, p. 585 et suiv.; 8^e *Réunion de la Société de Chimie physique*, mai 1958; *J. Chim. Phys.*, 55, nos 10-12, 1958.

(2) C. H. BAMFORD et M. J. S. DEWAR, *J. Soc. Dyers Col.*, 65, 1949, p. 674.

(3) J. L. BOLLAND et H. R. COOPER, *Proc. Roy. Soc., A*, 225, 1954, p. 405, et réf. citées.

(4) A. V. KARYAKIN et A. V. SHABLYA, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 112, 1957, p. 688.

(5) G. O. SCHENCK, *Angew. Chem.*, 64, 1952, p. 12; 69, 1957, p. 579.

(6) A. SCHÖNBERG, *Präparative Organische Photochemie*, chap. V, Springer-Verlag, Berlin, 1958.

(7) DEHYDAG, *Deutsche Hydrierwerke*, Brit. 777. 501, 1957.

(Laboratoire de Chimie industrielle
du Conservatoire national des Arts et Métiers.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Cinétique et mécanisme réactionnel de la polymérisation catalytique de la γ -pyrrolidone en polybutanamide*
 Note (*) de MM. **GEORGES CHAMPETIER** et **HIKARU SEKIGUCHI**, transmise par M. Charles Dufraisse.

L'étude cinétique de la polymérisation catalytique de la γ -pyrrolidone a démontré que la réaction est progressive et anionique. Le nombre de macromolécules formées est égal à celui des molécules d'initiateur utilisées. Interprétation du mécanisme réactionnel.

La polymérisation à froid de la γ -pyrrolidone en polybutanamide, amorcée par une pyrrolidone N-acylée et catalysée par un sel alcalin de la γ -pyrrolidone, a été réalisée par Ney ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾.

La figure 1 représente le cours intégral de la polymérisation catalytique de la γ -pyrrolidone, effectuée à 25° avec des proportions variées d'initiateur AP (N-benzoyl- γ -pyrrolidone) et de catalyseur BP (γ -pyrrolidonate de potassium). Nous appelons « points de trouble », les points d'inflexion des courbes à partir desquels le polymère s'insolubilise. Au-delà de ces points, la réaction, devenue hétérogène, se ralentit fortement et des réactions de terminaison de la polymérisation interviennent du fait de traces d'impuretés, notamment d'humidité.

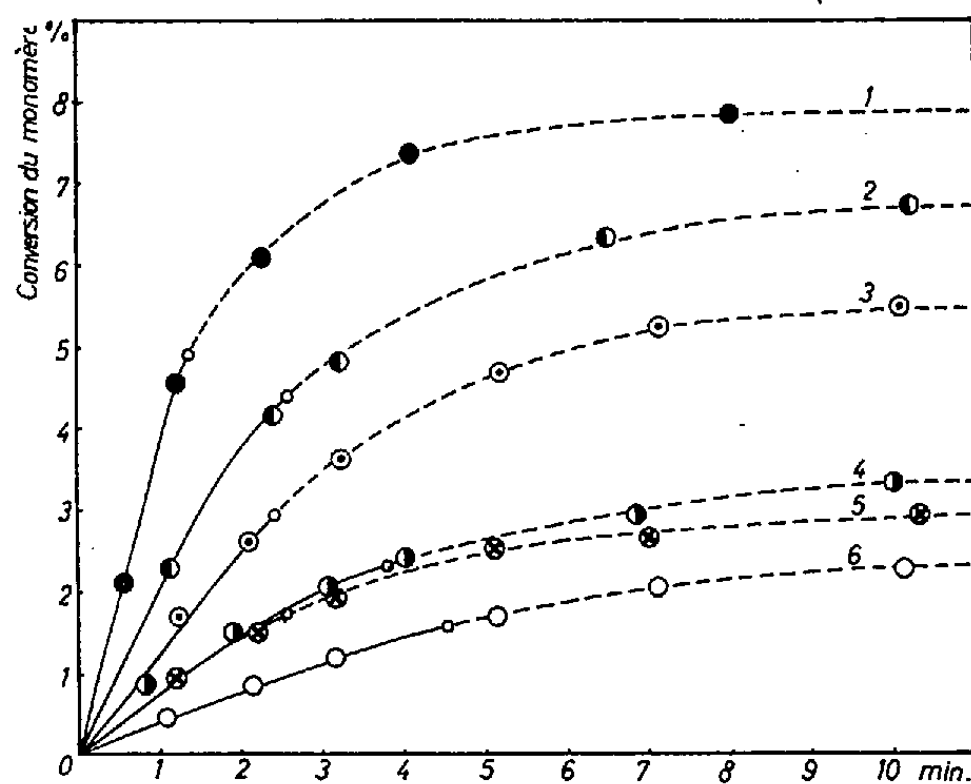


Fig. 1. — Polymérisation catalytique de la γ -pyrrolidone.

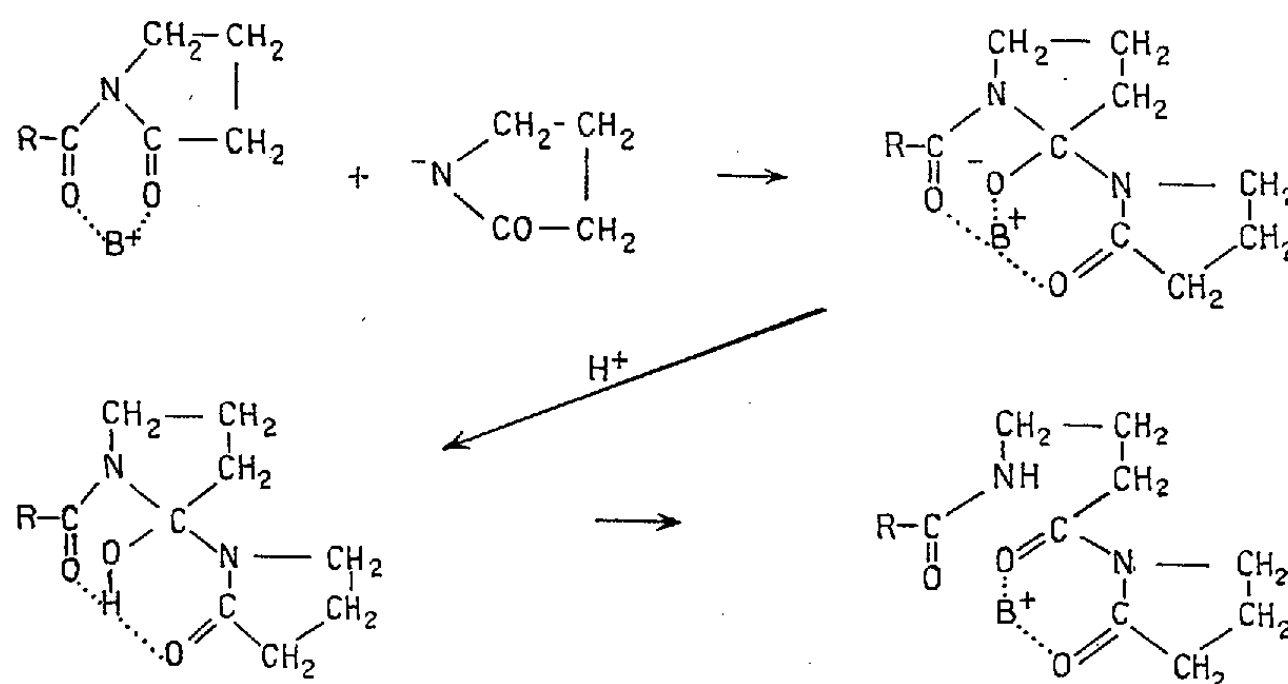
Pyrrolidone/AP/BP-1000/4/4 (courbe 1); 1000/4/2 (2);

1000/2/2 (3); 1000/2/1 (4); 1000/1/2 (5) et 1000/1/1 (6) (en moles).

— réaction homogène; ---- réaction hétérogène; o point de trouble.

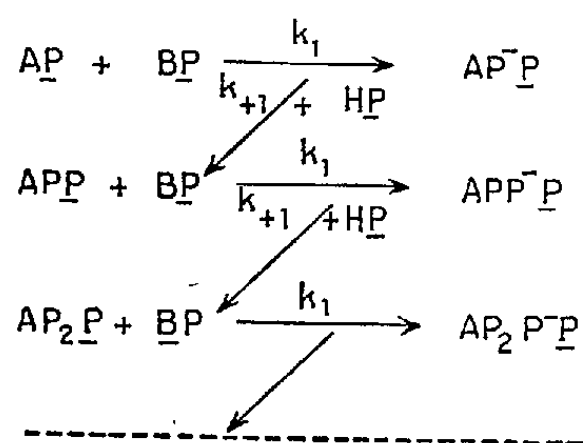
L'analyse spectrale dans l'ultraviolet du monomère restant, le dosage conductimétrique de l'amine et du polymère formé montrent que toutes les molécules AP s'incorporent au polymère en début de réaction et qu'il n'y a pas sur le polymère de fonctions amine terminales. Le nombre de macromolécules formées est donc égal à celui des molécules AP utilisées et leur degré de polymérisation aux points trouble est environ 15.

L'un de nous a montré que l'AP donne l' N -(N acyl- γ -aminobutyryl)- γ -pyrrolidone $\text{RCO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CO}$, en réagissant avec la BP (⁵). Le mécanisme de la polymérisation peut s'interpréter schématiquement comme suit :

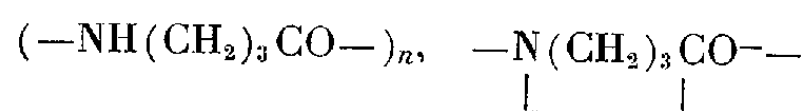


$\text{R}-\text{CO}$ indique le radical $\text{A}-[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CO}-]_n$ (où A est l'acyle de AP et $n = 0, 1, 2, \dots$), B^+ est le cation du métal alcalin provenant de BP. La liaison coordinative de B^+ provoque la polarisation du carbonyle du cycle terminal en donnant un ion carbonium qu'attaque l'anion de la γ -pyrrolidone issu du sel (étape dominant la vitesse de réaction). L'intermédiaire ainsi formé est neutralisé par le proton provenant de la lactame libre. Il se transforme en carbinol et se coupe par prototropie à la liaison azote-carbonyle de l'avant-dernier cycle.

En exprimant l'évolution intégrale de la polymérisation par le schéma



où P_n, P^- et P représentent respectivement les motifs



et le cycle terminal lactame $\text{---N}(\text{CH}_2)_3\text{CO}$, et en supposant que $k_1 \ll k_{+1}$, la vitesse de croissance des macromolécules en phase homogène est représentée par

$$v \equiv \frac{d\left\{ \sum_{n=0} (\text{AP}_n\text{P}) - \sum_{n=0} (\text{AP}_{n-1}\text{P}^-) \right\}}{dt} \equiv - \frac{d[\text{HP}]}{dt},$$

où (AP_nP) indique la concentration en motifs de AP_nP pour le $(n+1)$ mère et $[HP]$ la concentration molaire en γ -pyrrolidone. D'après les courbes expérimentales (fig. 1) : $\nu = k a b$, avec

$$a = [AP]_{\text{initial}} = \sum_{n=0} [AP_nP] \quad \text{et} \quad b = [BP] = \text{Cte},$$

les termes entre crochets correspondant aux concentrations molaires. Le temps nécessaire pour atteindre au point de trouble est alors exprimé par $t = \overline{DP}_n / kb$, ce qui est en bon accord avec l'expérience.

(*) Séance du 1^{er} juin 1959.

(1) W. O. NEY Jr, W. R. NUMMY et C. E. BURNES, U.S.P. n° 2.638.463, 1953; W. O. NEY Jr et M. CROWTHER, U. S. P. n° 2.739.959, 1956.

(2) S. MURAHASHI, H. SEKIGUCHI et H. YUKI, *Sen-i Kagaku Kenkyusho Nempô*, 10, 1957, p. 92-94; *Symposium Fibres synthétiques*, Osaka, Japon, novembre 1956.

(3) W. R. NUMMY, C. E. BURNES et W. O. NEY, 133rd Meeting of the American Chemical Society, San Francisco, États-Unis, avril 1958.

(4) H. K. HALL, Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6404.

(5) S. MURAHASHI, H. SEKIGUCHI, R. SUZUKI et H. YUKI, 10^e Congrès de la Société chimique du Japon, Tokyo, Japon, avril 1957.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur une méthode d'itération utilisée pour le calcul du champ de force moléculaire.* Note (*) de M^{lle} **MONIQUE MACLOU** et **M. LUCIEN HENRY**, présentée par M. Francis Perrin.

La substitution isotopique modifie le spectre de vibration d'une molécule. D'autre part, cette substitution ne perturbe pas le champ de force harmonique moléculaire. Elle permet donc, pour un même champ de force, d'observer davantage de fréquences de vibration. Nous décrivons une méthode d'itération permettant d'utiliser cette propriété pour le calcul du champ de force.

Une molécule constituée par N atomes possède $3N - 6$ modes de vibration fondamentaux ($3N - 5$ si la molécule est linéaire). Les N noyaux atomiques sont maintenus dans leur configuration d'équilibre par un champ de force. On peut faire l'hypothèse que ce champ de force est harmonique et le décrire en reliant des constantes de force f_{jj} , aux déplacements des noyaux suivant les liens valentiels et aux déformations des angles entre ces liens valentiels (hypothèse du champ de force de valence).

Il existe en général, pour une molécule, un nombre plus grand de constantes de force que de fréquences fondamentales observables. Par conséquent, la connaissance du spectre de ses fréquences ne permet de calculer le champ de force harmonique d'une molécule qu'en faisant au sujet de celui-ci un certain nombre d'hypothèses simplificatrices dont il est souvent difficile de savoir si elles sont légitimes.

D'autre part, la substitution isotopique ne modifie pas de façon appréciable le champ de force moléculaire. Les spectres de P molécules ayant subi une telle substitution fourniront donc jusqu'à $P(3N - 6)$ [ou $P(3N - 5)$] fréquences qui correspondent à un même champ de force et pourront être utilisées pour le déterminer plus exactement.

Dans le cas particulier du méthanol, CH_3OH , nous disposons de trois molécules deutérées CH_3OD ⁽¹⁾, CD_3OH ⁽¹⁾ et CD_3OD ⁽¹⁾. Ceci nous a permis de décrire son champ de force avec assez de précision en utilisant une méthode d'itération dont nous allons donner le principe.

Nous avons écrit le déterminant séculaire de chaque molécule en utilisant les méthodes élaborées en particulier par M. Eliashevich ⁽²⁾ et E. B. Wilson Jr ⁽³⁾, ⁽⁴⁾. Selon les notations de Wilson, $|G|$ est une matrice liée aux masses des atomes et à la configuration géométrique de la molécule; $|F|$ est la matrice des constantes de force F_w , telle qu'on ait

$$(1) \quad |F| = |U| \cdot |f| \cdot |U|',$$

$|U|$, matrice orthogonale qui définit la matrice-colonne $|S|$ des coordonnées symétriques S_i à partir de la matrice-colonne $|R|$ des coordonnées de déplacement R_j :

$$(2) \quad |S| = |U| \cdot |R|,$$

$|f|$, matrice formée par les constantes de force f_{jj} , liées aux R_j .

Étant donné pour chaque molécule p ($1 < p < P$) sa matrice $|G^{(p)}|$ et une matrice $|F|$, identique pour les P molécules, correspondant à un champ de force arbitraire mais supposé assez voisin du champ de force moléculaire convenable, on calcule les valeurs propres $\lambda_k^{(p)}$ et les vecteurs propres de la matrice $|FG^{(p)}|$.

Si $|L^{(p)}|$ désigne la matrice des composantes des vecteurs propres de $|G^{(p)}F|$, on a

$$(3) \quad |S| = |L^{(p)}| \cdot |Q^{(p)}|,$$

où $|Q^{(p)}|$ est la matrice-colonne des coordonnées normales $Q_k^{(p)}$ décrivant les modes fondamentaux de vibration.

$|L^{(p)}|$ satisfait de plus à la relation

$$(4) \quad |L^{(p)}|^T \cdot |F| \cdot |L^{(p)}| = |\Lambda^{(p)}|,$$

$|\Lambda^{(p)}|$, matrice diagonale dont les éléments sont les $\lambda_k^{(p)} = 4\pi^2 c^2 \nu_y^{(p)2}$ ($\nu_k^{(p)}$, fréquence de vibration en cm^{-1}).

L'équation (2) s'écrit sous forme développée

$$(5) \quad \lambda_k^{(p)} = \sum_w L_{tk}^{(p)} L_{tk}^{(p)} F_w$$

qui sert de base à notre méthode d'itération. A partir de (5) on obtient en première approximation :

$$(6) \quad \begin{cases} \Delta\lambda_k^{(1)} = \sum_w L_{tk}^{(1)} L_{tk}^{(1)} \Delta F_w, \\ \dots\dots\dots, \\ \Delta\lambda_k^{(p)} = \sum_w L_{tk}^{(p)} L_{tk}^{(p)} \Delta F_w. \\ \dots\dots\dots \end{cases}$$

Les $\Delta\lambda_k^{(p)}$ sont les différences entre les $\lambda_k^{(p)}$ calculées avec la matrice F et les $\lambda_k^{(p)}$ observées.

On a donc pour chaque λ_k un système de P équations linéaires dont les inconnues, les ΔF_w , sont en général en nombre beaucoup plus grand que P . On pourra résoudre ce système approximativement en conservant sous le signe \sum seulement P termes. Les ΔF_w , négligés dans un système où ils sont multipliés par un coefficient $L_{tk}^{(p)} L_{tk}^{(p)}$ petit, seront déterminés dans un autre système de P équations.

Cette possibilité de ne conserver que quelques termes sous le signe \sum correspond au fait que dans l'équation (3), pour chaque coordonnée normale $Q_k^{(p)}$, un petit nombre d'éléments $L_{tk}^{(p)}$ est prépondérant, si les coordonnées symétriques ont été bien choisies.

On recommence ensuite le calcul des valeurs propres en utilisant la matrice $|F + \Delta F|$ et l'on opère l'itération suivante avec la nouvelle collection des $L_{lk}^{(p)}$ obtenus.

Pour la molécule de méthanol, le champ de force obtenu après deux itérations nous a permis de calculer les fréquences propres de vibration de CH_3OH , CH_3OD , CD_3OH et CD_3OD avec une erreur moyenne de 1 %⁽³⁾.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) Préparés par M^{me} Corval, du laboratoire de M. Viallard.

(2) M. ELIASHEVICH, *Journal Fizitchekoi*, 14, n° 11, 1940, p. 1381; *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 28, n° 7, 1940, p. 604.

(3) E. B. WILSON Jr, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 1047; 9, 1941, p. 76.

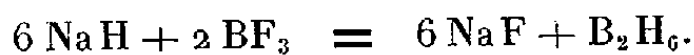
(4) E. B. WILSON Jr, J. C. DECIUS et P. C. CROSS, *Molecular Vibrations*, Mc Graw-Hill Book Co, Inc., New-York, 1955.

(5) M. MACLOU, *Thèse 3^e cycle*, Paris, 1959.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction du trifluorure de bore par l'hydrure de calcium*. Note (*) de MM. **PAUL HAGENMULLER** et **ROBERT DE PAPE**, présentée par M. Paul Pascal.

La réduction du trifluorure de bore par l'hydrure de calcium débute à 225° C par la formation de diborane, qui se décompose en hydrogène et en boranes supérieurs. A partir de 300° la réaction donne du bore amorphe, dont elle constitue une préparation originale. Au-delà de 700° le bore réagit avec l'hydrure en excès en donnant l'hexaborure CaB_6 .

Dans un travail récent, T. S. Hurd ⁽¹⁾ signale que de 200 à 250° C les halogénures de bore réagissent avec les hydrures alcalins ou alcalino-terreux selon une réaction de double décomposition du type



Dans le cas particulier de BF_3 et de NaH , J. Goubeau et R. Bergmann ⁽²⁾ concluent, au contraire, à la formation d'un borohydrure par l'intermédiaire des composés mixtes $\text{Na}[\text{BHF}_2]$, $\text{Na}[\text{BH}_2\text{F}_2]$ et $\text{Na}[\text{BH}_3\text{F}]$, selon le schéma global



Nous avons repris cette étude avec l'hydrure de calcium dans l'espoir d'obtenir le borohydrure correspondant qui, jusqu'ici, n'a jamais été préparé par voie sèche. La plus grande stabilité thermique de CaH_2 permettait, par ailleurs, d'atteindre des températures beaucoup plus élevées et laissait prévoir des développements originaux.

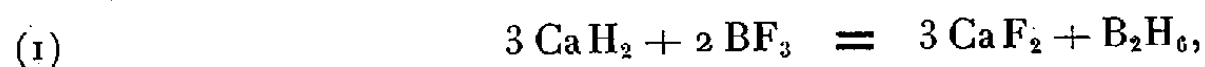
L'hydrure de calcium est préparé par action de l'hydrogène sur le calcium distillé (Rémy-Genneté) ⁽³⁾; le trifluorure de bore utilisé est fabriqué par la Société d'Électrochimie d'Ugine.

Le verre étant attaqué dès 300° et l'alumine à 400° C avec formation de B_2O_3 , nous avons eu recours, après divers essais infructueux avec des métaux de transition, à un tube-laboratoire de cuivre qui reste intact jusque vers 1000°; celui-ci est relié à un manomètre et à un dispositif de séparation par condensation fractionnée. Nous opérons à volume constant.

Les réactions sont étudiées par analyse radiocristallographique et bilan chimique : mesure des volumes gazeux, dosage de B, F et Ca dans les diverses phases; le bore est titré potentiométriquement, soit après fusion alcaline, soit après attaque nitrique à reflux.

Le processus réactionnel est étroitement lié à la température; trois domaines thermiques apparaissent :

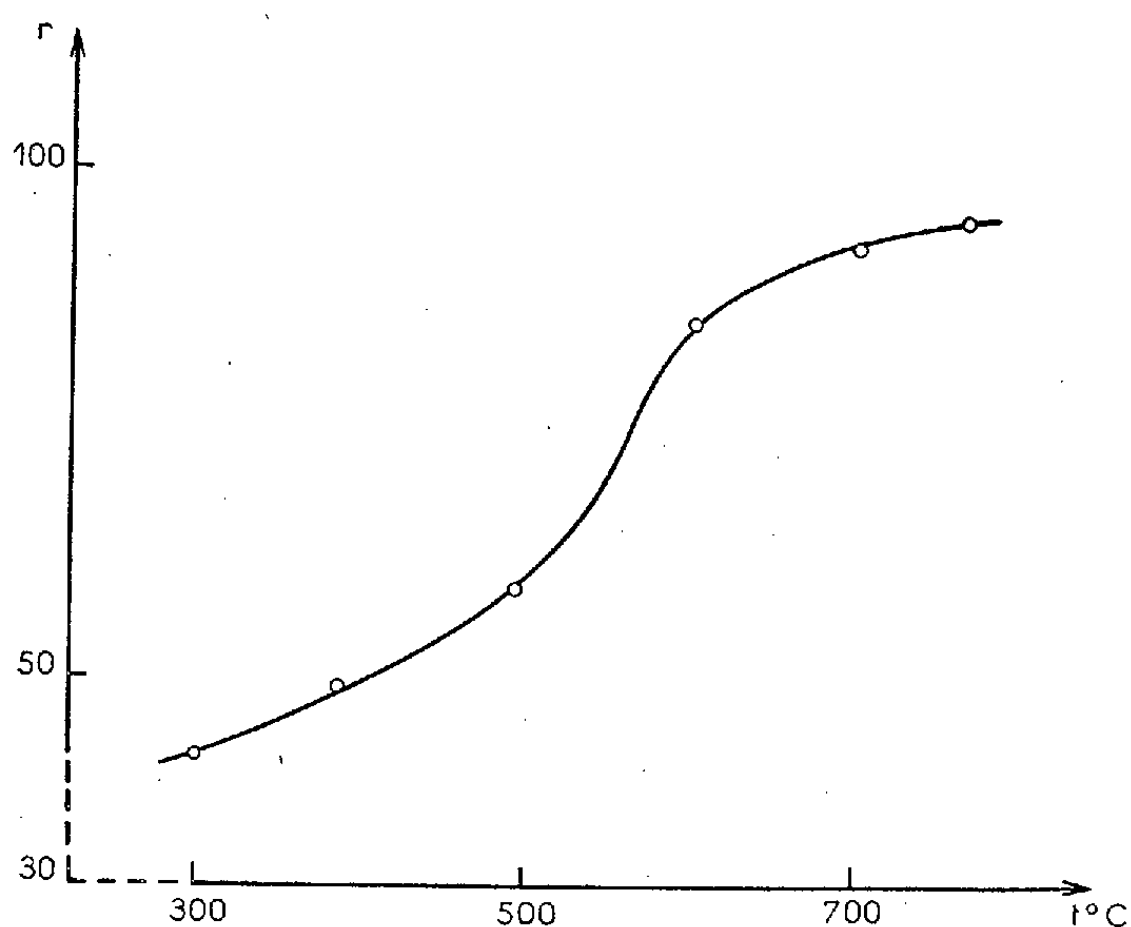
1° De 225° à 300° C. — La réaction de Hurd est confirmée :



mais elle est très incomplète par suite de l'enrobage de l'hydruure par le fluorure formé; à 260°, au bout de 24 h, la réaction est pratiquement paralysée avec un taux de transformation de CaH_2 de 24 %.

En fait, le diborane formé se décompose rapidement en hydrogène et en boranes supérieurs, qui se déposent dans les parties froides de l'appareil. La méthode des points de fusion et les dosages ont mis en évidence $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ solide et accessoirement B_5H_9 liquide.

Le solide résiduel ne renferme ni borohydruure de calcium — celui-ci apparaissant ainsi moins stable que $\text{Na}[\text{BH}_4]$ — ni dérivé de substitution fluoré du borohydruure; il est également exempt de fluoborate : l'expérience montre d'ailleurs que BF_3 est sans action sur CaF_2 .

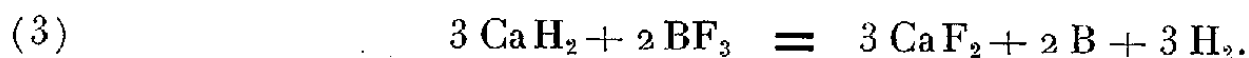


2° De 300 à 700° C. — La quantité de boranes supérieurs formée diminue rapidement avec la température; elle est nulle à 600°.

Le fluorure obtenu est intimement mélangé à du bore, qui résulte d'une dissociation du diborane dans la masse réactionnelle :



Les réactions (1) et (2) donnent le schéma global :



Avec un excès de BF_3 , la pression est stabilisée au bout de 17 h à 380° et après 2 h à 700°; les taux de transformation r sont alors respectivement de 49 et de 94 % (fig.).

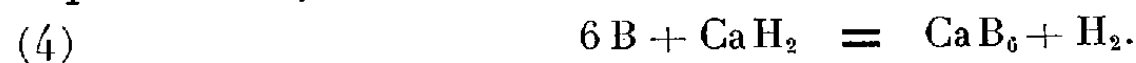
Le bore obtenu est amorphe; les anneaux de diffraction donnés par les diagrammes X correspondent à ceux que nous avons mis en évidence pour un échantillon de bore Andrieux à 97 %.

Le produit de réaction contient une petite quantité de borates de calcium vitreux. Une étude accessoire montre que ceux-ci résultent de l'action de BF_3 sur CaO , impurité de l'hydrure; les formules de ces borates sont liées au taux de CaO présent et à la pression de BF_3 .

Le bore obtenu est purifié par lavage à HCl concentré à 70°C , puis traitement chlorhydrique en tube scellé de verre à 230° ; les traces de silice dues à cette dernière opération sont éliminées par HF .

3° *Au-delà de 700°C .* — La réaction (3) est prépondérante tant que le rapport moléculaire des constituants de départ CaH_2 et BF_3 est inférieur au rapport stœchiométrique $3/2$.

Mais à côté du bore et de CaF_2 de petites quantités d'hexaborure CaB_6 apparaissent. Pour en préciser l'origine, nous avons étudié le système $\text{B} + \text{CaH}_2$; les spectres Debye-Scherrer dénotent la formation de CaB_6 à partir de 700° :



L'hexaborure résulte donc d'une interaction du bore formé et de l'hydrure résiduel. L'expérience montre qu'il ne réagit pas secondairement avec BF_3 même à 950° .

Une oxydation des produits de réaction à 1000° en présence d'un excès de CaO pour éviter la volatilisation de B_2O_3 formé indique que, pour $\text{CaH}_2/\text{BF}_3 < 3/2$, moins de 2 % du bore dosé est engagé sous forme de CaB_6 . Lorsque $\text{CaH}_2/\text{BF}_3 > 3/2$, la quantité de bore libre diminue rapidement, sans que CaB_6 soit plus abondant.

Il semble ainsi qu'au-dessus de 700° , il y ait concurrence entre les réactions (3) et (4), la première beaucoup plus rapide prédominant tant que CaH_2 n'est pas en excès. Ce résultat est à confronter avec l'étude d'A. Erb (*) sur la réduction de B_2O_3 par CaH_2 ; dans ce dernier cas, la formation de bore, qui résulte d'une réaction à l'état solide et qui n'est notable qu'à partir de 700° , est beaucoup plus lente, d'où transformation intégrale en CaB_6 .

La réduction de BF_3 par CaH_2 donne ainsi une nouvelle méthode de préparation du bore dès 300° , c'est-à-dire à une température notablement inférieure à celle de la fabrication par électrolyse ignée. La formation de CaB_6 n'apparaît qu'au-dessus de 700°C .

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) D. T. HURD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 20.

(2) J. GOUBEAU et R. BERGMANN, *Z. anorg. allg. Chem.*, 263, 1950, p. 69.

(3) REMY-GENNETE, *Ann. Chim.*, (19), 10, 1933, p. 263.

(4) A. ERB, *Thèse*, Paris, 1958.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la décomposition du monofluorophosphate de calcium et la formation du pyrophosphate de calcium α métastable.*
 Note (*) de MM. **VU QUANG KINH** et **GÉRARD MONTEL**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le premier monofluorophosphate (composé dérivé de l'acide monofluorophosphorique $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$) a été préparé par Lange en 1927 ⁽¹⁾. Depuis cette époque, Lange a publié plusieurs études sur la préparation de l'acide et de ses sels ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾. D'autre part, les travaux de Seifert ⁽⁶⁾, de Rây ⁽⁷⁾ et récemment de Robinson ⁽⁸⁾, ont montré qu'il existe un isomorphisme entre certains monofluorophosphates et les sulfates correspondants. En outre, quelques fluorophosphates ont été étudiés par spectrographie infrarouge ⁽⁹⁾, ⁽¹⁰⁾.

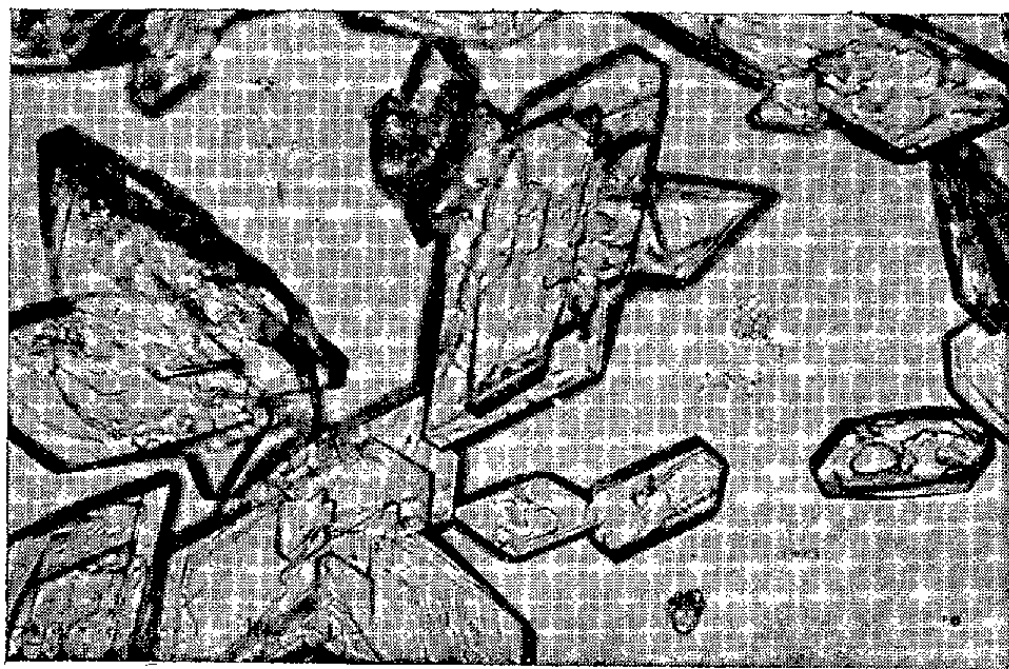


Fig. 1. — Cliché micrographique du monofluorophosphate de calcium bihydraté ($G \times 93$).

Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de la décomposition du monofluorophosphate de calcium $\text{CaPO}_3\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ au cours de son chauffage dans l'air.

Ce composé peut être obtenu en faisant réagir des solutions aqueuses de monofluorophosphate d'ammonium et de chlorure de calcium ⁽²⁾ ou par neutralisation de l'acide monofluorophosphorique par la chaux ⁽⁵⁾ : le monofluorophosphate de calcium, peu soluble, précipite.

Nous l'avons préparé en mettant en présence des solutions aqueuses concentrées de monofluorophosphate de sodium et de chlorure de calcium. Le sel de sodium était obtenu par fusion à 800° pendant 5 mn, dans un creuset de platine, d'un mélange intime de métaphosphate de sodium et de fluorure de sodium, suivant la méthode de Hill et Andrieth ⁽¹¹⁾. Nous avons obtenu ainsi un produit bien cristallisé (*fig. 1*) dont la compo-

sition correspond à la formule $\text{CaPO}_3\text{F}, 2\text{H}_2\text{O}$. Son diagramme de rayons X est représenté sur la figure 3 (cliché I).

La décomposition du monofluorophosphate de calcium hydraté à l'air, a été suivie par thermopesée (fig. 2). On voit sur la courbe que le monofluorophosphate perd du poids à partir de 80° : il se dégage essentiellement

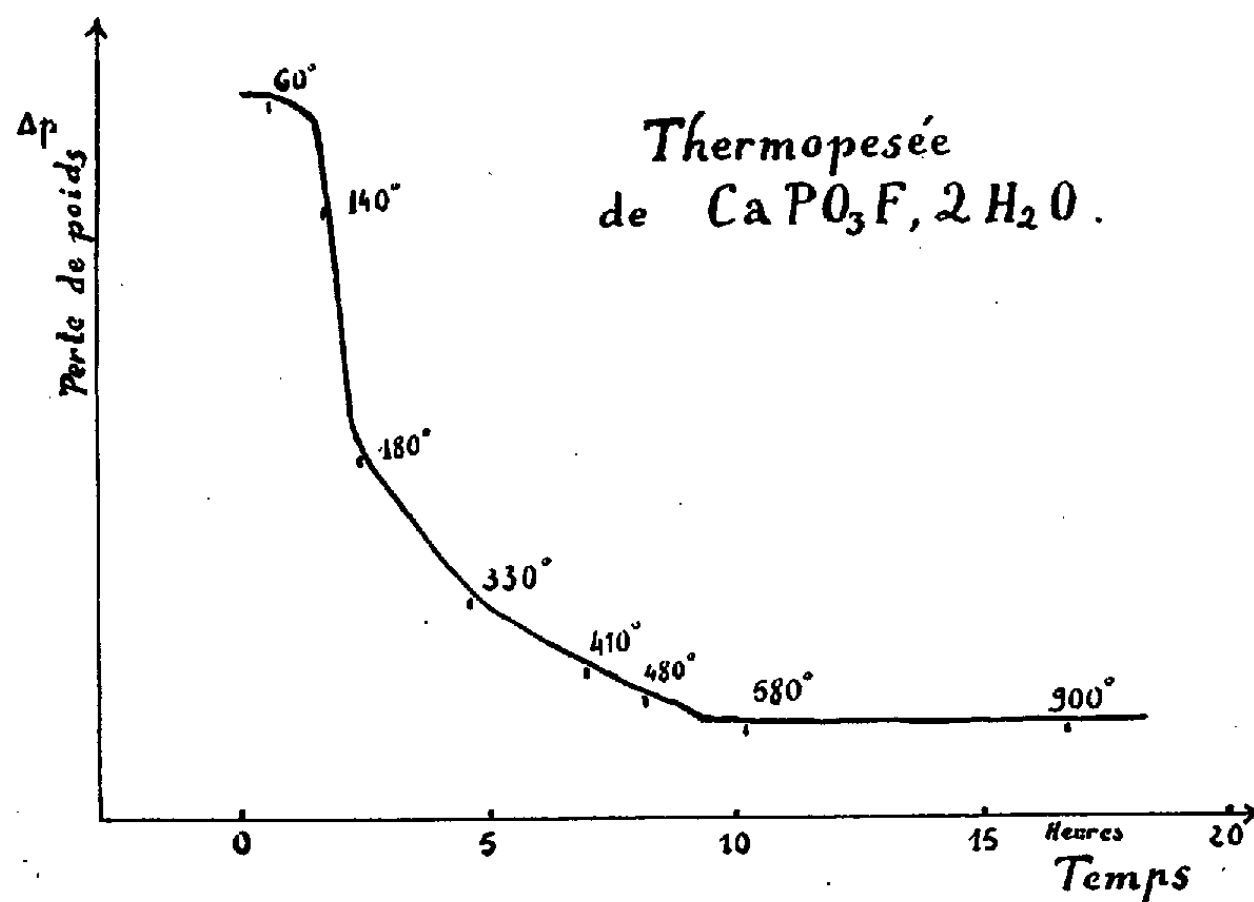


Fig. 2. — Courbe de thermopesée obtenue au cours du chauffage du monofluorophosphate de calcium.

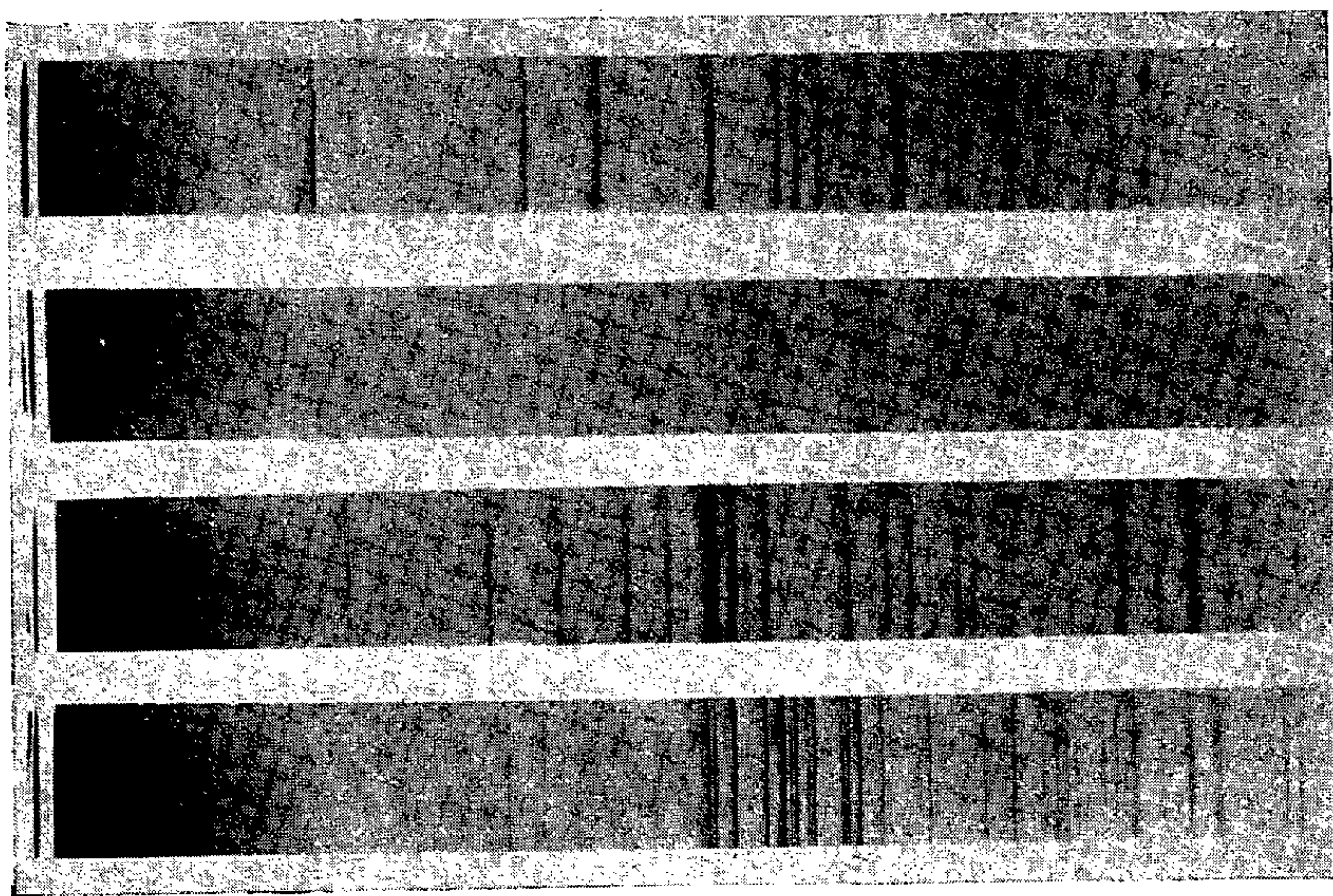
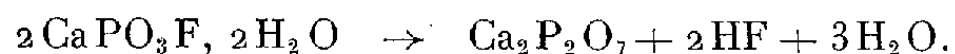


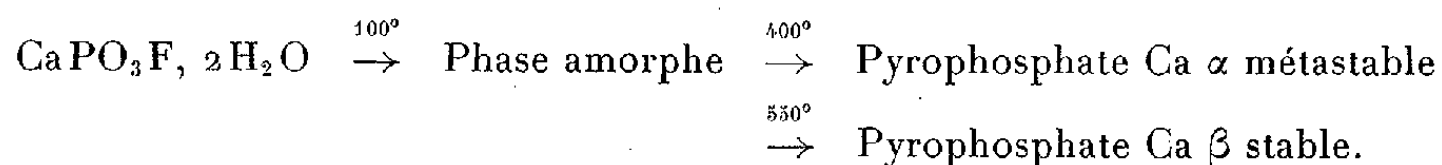
Fig. 3. — Diagrammes de rayons X des différentes phases obtenues au cours de la décomposition par chauffage du monofluorophosphate de calcium :

- (I) Monofluorophosphate de calcium bihydraté.
- (II) Phase amorphe obtenue à 100° .
- (III) Pyrophosphate de calcium α obtenu à 470° .
- (IV) Pyrophosphate de calcium β obtenu à 550° .

de la vapeur d'eau jusqu'à 180°, et le solide devient amorphe (*fig. 3*, cliché II). A partir de 180°, il se forme de l'acide fluorhydrique provenant de la décomposition du solide amorphe. Mais il faut attendre 400° pour obtenir une phase cristallisée. Cette phase est le pyrophosphate de calcium α (*fig. 3*, cliché III) dont le domaine de stabilité se trouve au-dessus de 1140° (¹²). On l'obtient donc, ici sous une forme métastable : il se transforme en effet, vers 550°, irréversiblement en pyrophosphate de calcium β stable (*fig. 3*, cliché IV). Il en résulte que la réaction globale de décomposition du monofluorophosphate de calcium, à l'air, est bien représentée par l'équation suivante :



On peut schématiser cette décomposition de la façon suivante :



Il est intéressant de noter qu'on peut obtenir le pyrophosphate de calcium α métastable par d'autres méthodes : nous avons en effet observé la formation de cette phase après chauffage à 400° des méta-, pyro-, ou orthophosphate de calcium traités à 40° par l'acide fluorhydrique anhydre.

En conclusion, on voit que le chauffage à 400° du monofluorophosphate de calcium, ou d'un phosphate de calcium traité par l'acide fluorhydrique anhydre, donne naissance au pyrophosphate de calcium α métastable. Celui-ci se transforme irréversiblement, au-dessus de 550°, en pyrophosphate de calcium β stable. De plus, ces travaux peuvent apporter une contribution à l'étude des fluorapatites non stœchiométriques qui contiennent un excès de fluor (¹³).

(*) Séance du 29 juin 1959.

(¹) W. LANGE, *Ber.*, 60, 1927, p. 962.

(²) *Ibid.*, 62, 1929, p. 793.

(³) *Ibid.*, 62, 1929, p. 1084.

(⁴) *Ibid.*, 64, 1931, p. 2772.

(⁵) W. LANGE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1073.

(⁶) H. SEIFERT, *Fortschr. Mineral, Krist. Petrog.*, 17, 1932, p. 448.

(⁷) P. C. RÂY, *Nature*, 126, 1930, p. 310.

(⁸) MARK, T. ROBINSON, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 925-928.

(⁹) E. E. C. CORBRIDGE et LOWE, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4555.

(¹⁰) D. E. C. CORBRIDGE, *J. Appl. Chem.*, 6, 1956, p. 456.

(¹¹) O. F. HILL et L. F. ANDRIETH, *Inorg. Synth.*, 3, New York, 1950.

(¹²) W. L. HILL, G. T. FAUST et D. S. REYNOLDS, *Amer. J. Sc.*, septembre 1944, p. 457; *ibid.*, octobre 1944, p. 542.

(¹³) G. MONTEL, *Ann. Chim.*, 13^e série, 3, 1958, p. 313.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'équilibre fer-protoxyde de fer et la formation de germes à la surface du métal dans des mélanges hydrogène-vapeur d'eau, aux températures élevées.* Note de MM. **DAVID FULLER-BRAIN** et **JEAN BARDOLLE**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans son Mémoire de thèse ⁽²⁾ G. Chaudron a établi les courbes d'équilibre pour le fer et ses oxydes dans des mélanges hydrogène-vapeur d'eau. Cet auteur utilisait un métal ou un oxyde en poudre sur lequel circulait de la vapeur d'eau ou de l'hydrogène. Après un temps de réaction convenable la composition du mélange gazeux obtenu donnait le rapport H_2/H_2O correspondant à l'équilibre.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposés de suivre l'apparition de la réaction chimique dans des mélanges de composition variés et à diverses températures, à l'aide de la méthode micrographique, ce qui suppose des échantillons métalliques compacts, dont la surface a été préparée de façon convenable. Nos échantillons étaient des plaquettes de fer très pur de zone fondue dont la préparation a été mise au point au laboratoire de Vitry par J. Talbot, P. Albert et G. Chaudron ⁽²⁾. Ils étaient chauffés sous hydrogène à 850° C quelques heures, polis aux papiers abrasifs sous eau, puis à la pâte de diamant. Ils subissaient ensuite un polissage électrolytique dans le bain de Jacquet ⁽³⁾ et, finalement, un chauffage de 24 h sous hydrogène pur et sec à 890° C, suivi d'un refroidissement lent dans ce gaz.

La composition du mélange gazeux est fixée par barbotage de l'hydrogène dans un saturateur à plusieurs étages placé dans un thermostat réglé à $\pm 1/10^\circ$ C. Avant d'entrer dans le four d'oxydation, le mélange subit un préchauffage à la température à laquelle doit avoir lieu l'expérience, dans un four auxiliaire rempli d'anneaux de silice platinée.

Les expériences sont conduites de la façon suivante : le vide, puis le remplissage du four avec de l'hydrogène pur et sec sont exécutés trois fois successives; l'échantillon est alors introduit dans la zone de réaction grâce à un dispositif à électroaimant, puis porté à la température désirée 30 mn sous hydrogène pur. Le mélange hydrogène-vapeur d'eau est alors introduit et l'atmosphère gazeuse change progressivement depuis l'hydrogène pur jusqu'à la composition désirée. Après un temps de réaction convenable les échantillons subissent un refroidissement rapide de l'ordre de 5 s dans la même atmosphère que celle du traitement. Nous avons pu vérifier que, dans ces conditions, l'échantillon ne subit aucune oxydation au cours du refroidissement. Afin d'éviter les phénomènes de diffusion thermique, le débit de l'hydrogène froid a été choisi égal à 400 ml/mn. Nos résultats expérimentaux peuvent être décrits à l'aide du diagramme de Chaudron. Ce diagramme est représenté sur la figure 1 par les trois courbes en traits

pleins qui délimitent les domaines de stabilité du fer et ses oxydes en fonction de la composition du mélange gazeux et de la température. Nous avons plus spécialement considéré l'équilibre entre le fer et le protoxyde. Nous résumerons nos résultats en fonction des conditions opératoires.

a. Influence de la composition du mélange gazeux à une température et pour un temps de réaction déterminés. — Des traitements d'une durée de 2 h à 900° C ont été effectués en partant des mélanges les moins riches, vers les mélanges les plus riches en vapeur d'eau. Les résultats sont résumés le long de la verticale 900° C sur la figure 1. Les points blancs correspondent à des surfaces sans aucune trace d'oxyde à l'observation au micro-

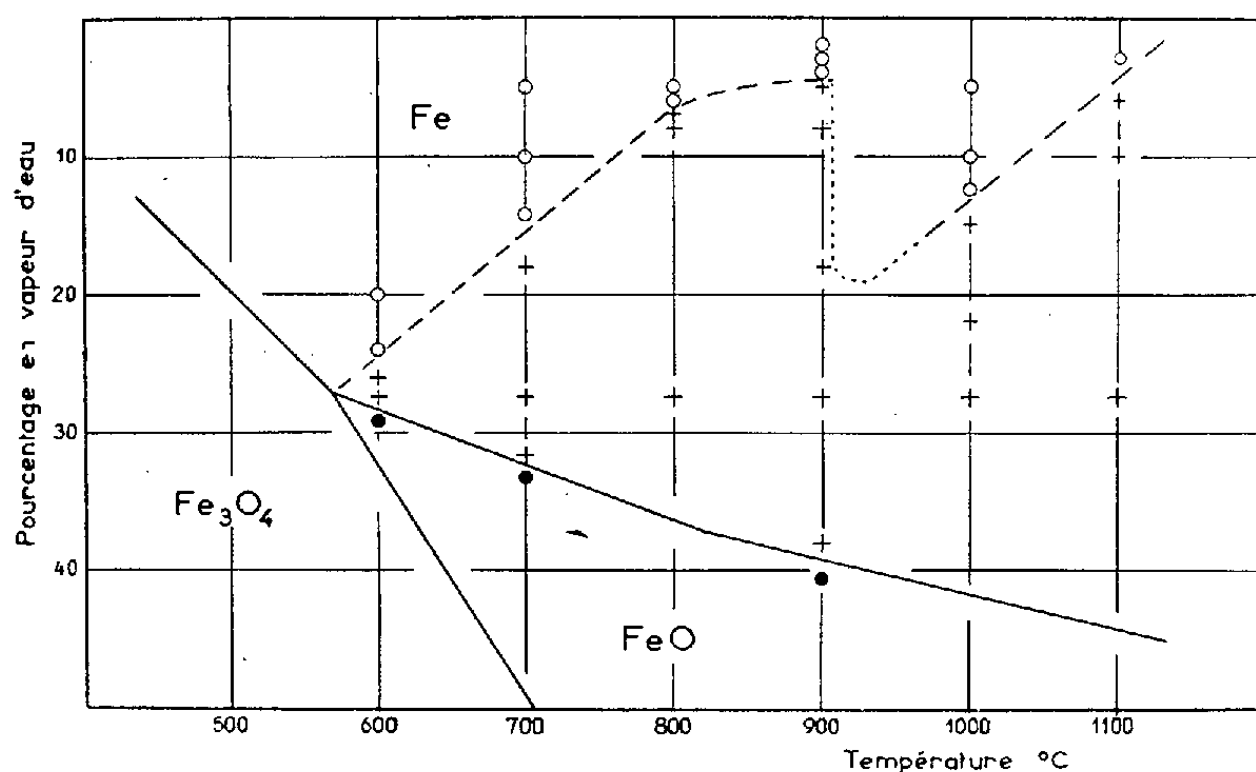


Fig. 1.

scope ($G \times 1000$). Dès qu'on atteint 5 % de vapeur d'eau nous avons pu constater que, bien que cette composition soit théoriquement très réductrice, il se forme des germes analogues à ceux observés par Bardolle et Bénard ⁽⁴⁾. L'apparition des germes sur le métal est symbolisée par des croix. A mesure que la proportion en vapeur d'eau dans le mélange devient plus importante on observe que les germes sont de plus en plus développés. Dès qu'on dépasse la courbe d'équilibre et qu'on passe dans le domaine de stabilité du protoxyde, on assiste à la formation de couches continues d'oxyde symbolisées par un point noir. L'aspect de la surface pour des mélanges de composition respectives 27,5 et 38 % est indiqué sur la figure 2.

b. Influence de la température sur la germination. — Le seuil de composition pour l'apparition des germes varie avec la température. Il est possible de tracer une courbe, celle en traits pointillés de la figure 1 pour le seuil d'apparition des germes. Cette courbe rejoint les trois courbes d'équilibre en traits pleins au point triple à 570° C. Il est à noter que le temps de réaction a varié de 17 h à 600° C à 1 h à 1100° C. De plus, les autres facteurs étant fixes, la dimension des germes augmente avec la température alors que leur nombre décroît.

c. *L'étude de la réaction au voisinage de la courbe d'équilibre classique Fe-FeO* montre que lorsqu'on dépasse cette courbe vers les mélanges plus riches en vapeur d'eau on assiste toujours à l'édification d'une couche continue d'oxyde.

d. *Influence de la face cristalline.* — Il est à noter que la germination est fonction de la face cristalline considérée et aussi, quoique de façon moins nette, l'apparition des couches continues.

En considérant que la courbe pointillée de la figure 1 doit correspondre à l'équilibre suivant : $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO} (\text{germes}) + \text{H}_2$, nous avons pu, de l'étude de la constante K de cette réaction, déduire la variation d'enthalpie à diverses températures. Celle-ci atteint un maximum au point de Curie et subit un changement brusque à la suite de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ du fer.

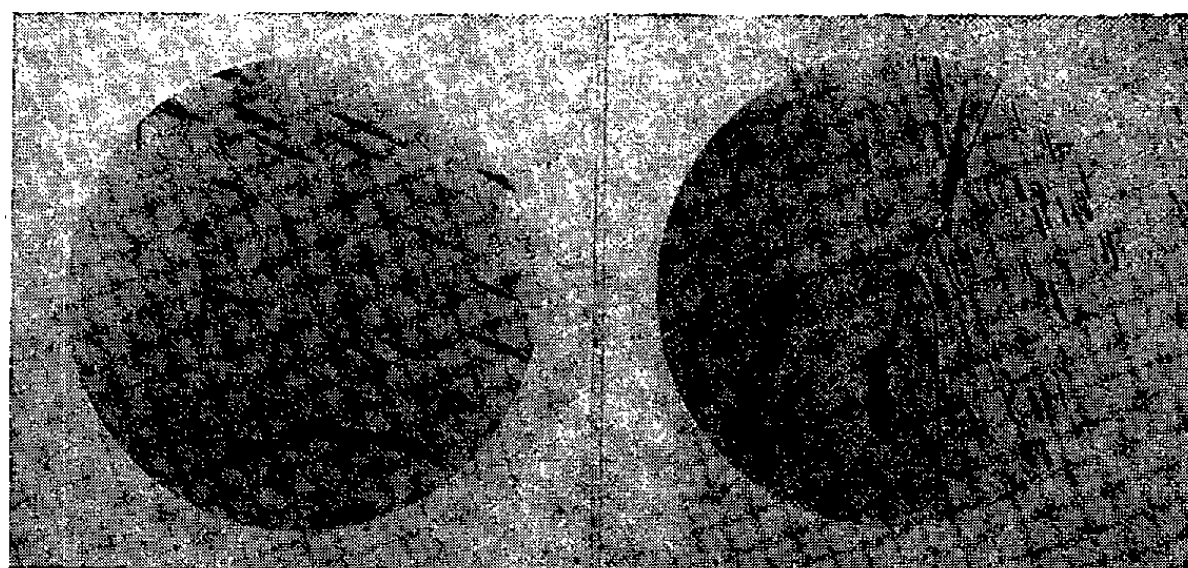


Fig. 2.

27,5 % H_2O ($G \times 370$). 38 % H_2O ($G \times 370$).

Le fait que les germes apparaissent pour des compositions du mélange considérées jusqu'ici comme réductrices, ne modifie en aucune façon l'intérêt théorique et pratique de la courbe d'équilibre antérieurement déterminée par Chaudron. Nous avons eu, au contraire, le plaisir de constater l'excellent accord qui existe entre cette courbe et celle que nous avons déterminée pour le passage réversible des germes aux couches continues.

Nous pensons avoir apporté pour la première fois une contribution à la thermodynamique de formation des germes en montrant en même temps l'influence des facteurs de surface au cours d'une réaction chimique.

Il est probable que les énergies particulières mises en jeu dans ces conditions ont une importance particulière dans les phénomènes de catalyse.

(1) G. CHAUDRON, *Thèse* (*Ann. Chim.*, 9^e série, 16, 1921, p. 221).

(2) J. TALBOT, P. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

(3) P. A. JACQUET, *Rev. Metall.*, 46, 1949, p. 214.

(4) J. BARDOLLE et J. BÉNARD, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 231; J. BARDOLLE, *Thèse*, Paris, 1955.

CHIMIE MINÉRALE. — *Équilibres liquide-solide du binaire, acide nitrique-nitrate de césium*. Note de M. GUY MASCHERPA, Mme JACQUELINE POTIER et M. ANTOINE POTIER, présentée par M. Louis Hackspill.

La détermination de ce diagramme fait apparaître l'existence de deux composés définis, le disolvat $(\text{HNO}_3)_2 \cdot \text{CsNO}_3$ et le monosolvat $(\text{HNO}_3) \cdot \text{CsNO}_3$, tous deux à fusion non congruente $t_1 = 38,9^\circ \text{C}$ et $t_2 = 104^\circ \text{C}$. Les coordonnées des principaux points du diagramme sont indiquées.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du binaire $\text{HNO}_3\text{—CsNO}_3$ n'a fait l'objet d'aucune étude approfondie. Cependant, Bearsdley ⁽²⁾ a indiqué l'existence d'un monosolvat $\text{CsNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$, ce qui a été confirmé par Wells et Metzger ⁽³⁾ qui lui ont trouvé un point de fusion vers 100°C et ont aussi caractérisé un disolvat fondant entre 32 et 36°C .

L'étude que nous rapportons fait suite à celle des systèmes



Elle utilise la même technique, aussi n'en préciserons-nous que certaines particularités.

Nos résultats expérimentaux sont rassemblés dans la figure. On y trouve le monosolvat et le disolvat signalés. Ceci est d'ailleurs une constante de toutes ces solutions ⁽⁴⁾.

Le diagramme obtenu comprend quatre branches de liquidus séparées par trois points singuliers, un eutectique E et deux transitions T_1 et T_2 .

Comme dans les diagrammes des autres nitrates, le monosolvat est à fusion non congruente, le disolvat, ailleurs à fusion congruente, est ici à fusion non congruente. L'eutectique E est très bas. Le système $\text{CsNO}_3\text{—HNO}_3$ s'écarte des deux binaires $\text{HNO}_3\text{—KNO}_3$ et $\text{HNO}_3\text{—RbNO}_3$ très voisins.

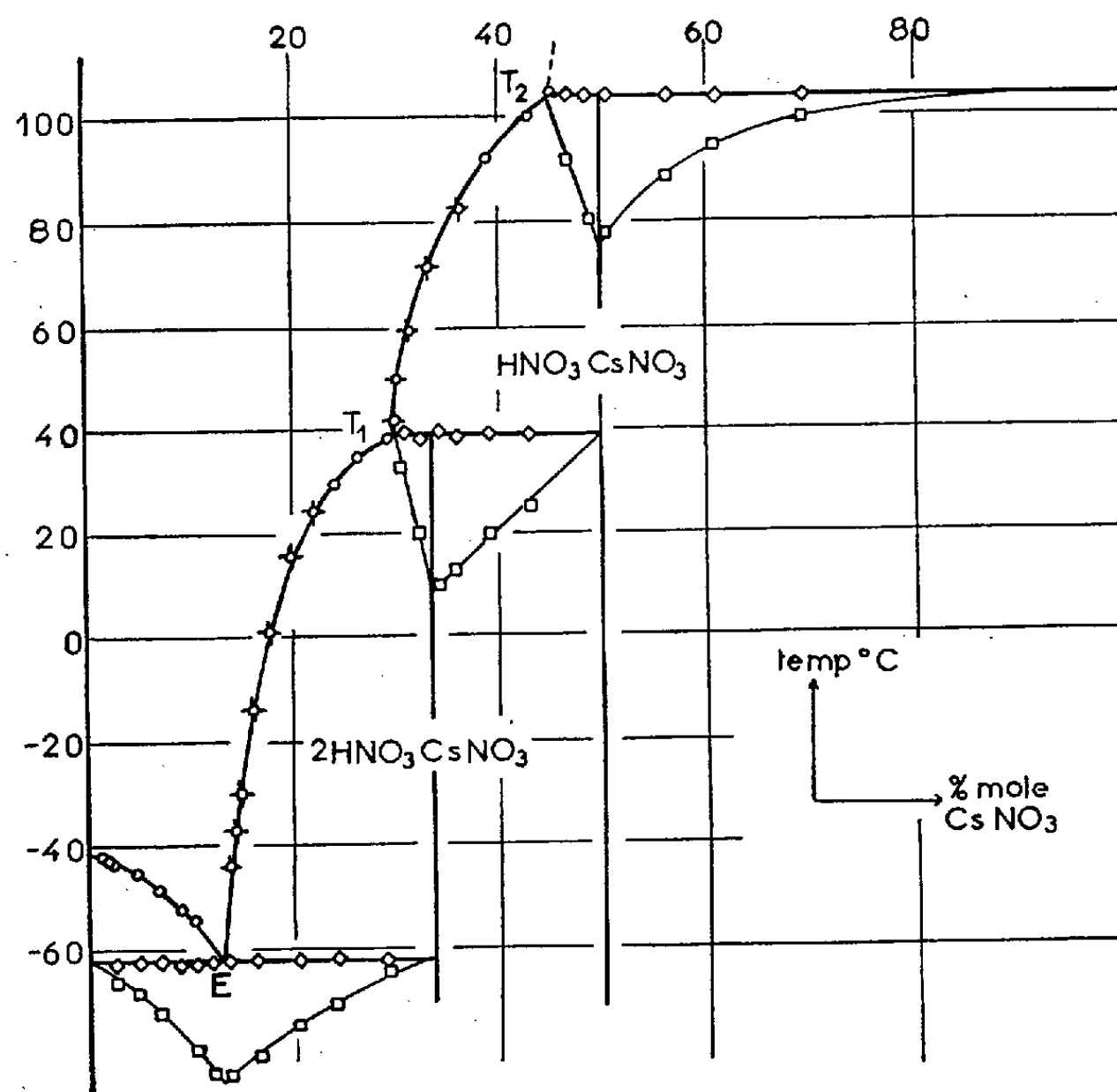
La branche de liquidus HNO_3 (E) présente des fins de fusion qui, à peu de chose près, se superposent à celles des autres nitrates ⁽⁴⁾. Cependant, l'eutectique est beaucoup plus bas et vraisemblablement à une concentration plus faible que ce qu'on devrait normalement attendre des mesures précédentes.

Pour obtenir de bonnes fins de fusion on a « trempé » les mélanges dans l'azote liquide. Ils ont ensuite subi un « recuit » de 3 h à -78°C et ont été, alors, placés dans le four de réchauffement. Le temps de « recuit » est nettement plus faible que pour le système $\text{HNO}_3\text{—RbNO}_3$.

Cependant, le palier d'eutexie n'apparaît de façon correcte qu'après un « recuit » d'une journée à -78°C . Ceci rejoint les conditions expérimentales de l'étude du binaire $\text{HNO}_3\text{—RbNO}_3$. La température basse de cet invariant impose de plonger le tube laboratoire et le bloc de laiton dans l'azote liquide avant chaque expérience de montée en température.

Le graphique de Tammann, déterminé à l'aide des aires des courbes « différentielles » ⁽¹⁾, est reproduit sur la figure. Les coordonnées de l'eutectique déduites de ces mesures sont : % poids CsNO_3 , $31,6 \pm 0,2$; % moles, $13,0 \pm 0,2$; t_E , $-62,5 \pm 0,2^\circ \text{C}$.

La branche de liquidus eutectique E-transition T_1 a été déterminée surtout par des mesures de solubilité que complètent, au voisinage de T_1 , des mesures de fin de fusion (analyse thermique).



Jusqu'à la concentration de 29,9 % moles CsNO_3 , la branche issue de E ne présente aucune discontinuité. Sur les courbes d'analyse thermique n'apparaissent que les accidents eutectique et fin de fusion. La courbe est très arrondie au voisinage de T_1 .

Transition T_1 , caractérisée par l'intersection des deux liquidus ET_1 et T_1T_2 est identifiée par Tammann. Au voisinage de T_1 , la branche ET_1 a pu être déterminée par des mesures de fin de fusion. Au-delà, on doit recourir à des mesures de solubilité. Ceci caractérise nettement la nature du changement de pente dt/dx .

Les courbes d'analyse thermique présentent d'ailleurs un accident à $38,9^\circ \text{C}$ dont l'importance Tammann est maximale pour une composition $\text{CsNO}_3, (\text{HNO}_3)_2$; ce Tammann a été obtenu assez difficilement. On fondait totalement les mélanges qui, d'ailleurs, ne sont pas décomposés à 100°C , on les laissait refroidir lentement, puis on les maintenait une

journée, environ, à -78°C . Les coordonnées de T_1 sont : % poids CsNO_3 , $56,8 \pm 0,2$; % moles, $29,9 \pm 0,2$; t_1 , $38,9 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

La transition T_2 caractérisée par l'intersection des deux branches de liquidus T_1T_2 et $T_2\text{-CsNO}_3$ est identifiée par Tammann. Là encore on passe d'une fin de branche T_1T_2 où les points proviennent de mesures d'analyse thermique à un début de branche $T_2\text{-CsNO}_3$ où les points sont déterminés par solubilité. La transition apparaît sur les courbes d'analyse thermique comme un nouvel accident naissant à partir de 45 % moles CsNO_3 et au voisinage de 104°C . C'est son diagramme de Tammann qui a été le plus difficile à obtenir. Dans ces zones très riches en nitrate, les mélanges sont initialement hétérogènes et entièrement solides. Il faut effectuer plusieurs montées en température, pour augmenter de façon notable la longueur des paliers de transition. Cependant, des recuits d'une journée à température ambiante ont permis de tracer un diagramme de Tammann dont le maximum à 50 % CsNO_3 est très marqué.

Au-delà de T_2 la courbe des solubilités a une très forte pente dt/dx . Les coordonnées de la transition sont : % poids CsNO_3 , $71,6 \pm 0,2$; % moles, $45,0 \pm 0,2$; t_2 , $+104,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

En résumé les solvats dont Wells et Metzger avaient donné des points de fusion approximatifs, existent, mais sont tous deux à fusion non congruente.

La différence qualitative essentielle entre ce diagramme et ceux des autres binaires étudiés ⁽¹⁾ est la non-congruence de la fusion du disolvat. On doit aussi signaler la température de l'eutectique $\text{HNO}_3\text{—CsNO}_3(\text{HNO}_3)_2$ située à environ 10° en dessous de celle des autres binaires.

En tout état il n'y a aucune continuité caractéristique dans l'évolution des propriétés de la série K, Rb, Cs, tout au plus peut-on souligner la très grande ressemblance entre les deux premiers.

⁽¹⁾ A. et J. POTIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1317; A. et J. POTIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 311; J. POTIER, A. POTIER et J. COLIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 812.

⁽²⁾ A. P. BEARDSLEY, cité par WELLS et METZGER.

⁽³⁾ H. L. WELLS et F. J. METZGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 26, 1901, p. 273.

CHIMIE MINÉRALE. — *L'orthonitrate et l'orthonitrite de potassium. Préparation et identification.* Note de MM. **ANDRÉ CHRÉTIEN** et **ROBERT KOHLMULLER**, présentée par M. Louis Hackspill.

Établissement des diagrammes d'équilibre thermique des binaires $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{O}$ et $\text{KNO}_2\text{--K}_2\text{O}$. Action de CO_2 et O_2 sur les composés formés. Étude de leur ionisation par cryoscopie dans LiNO_3 fondu; identification des anions NO_2^- et NO_3^- .

1. L'analyse thermique des binaires $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{O}$ et $\text{KNO}_2\text{--K}_2\text{O}$ manifeste la cristallisation, par refroidissement des mixtes fondus, d'une combinaison équimoléculaire des deux constituants : KNO_3 , K_2O et KNO_2 , K_2O .

La combinaison KNO_3 , K_2O subit un phénomène de transition, réversible, à 332° , avec formation d'un liquide moins riche qu'elle en K_2O (point T, *fig. 1* : 33 mol-g K_2O %, au lieu de 50). Elle ne cristallise pas individuellement, mais donne des cristaux mixtes avec le nitrate, avec eutectique à 220° . La seconde phase solide qui intervient au point de transition est aussi formée de cristaux mixtes. La lacune de miscibilité est grande dans les deux cas.

La combinaison KNO_2 , K_2O est à la limite de la fusion congruente (point I, *fig. 2*). Elle cristallise de 350° (transition limite) à 288° (eutectique) individuellement semble-t-il. Contrairement à la précédente, cette combinaison a un domaine de cristallisation relativement étendu dans le domaine des concentrations; ce domaine va de 27 mol-g K_2O % à 50.

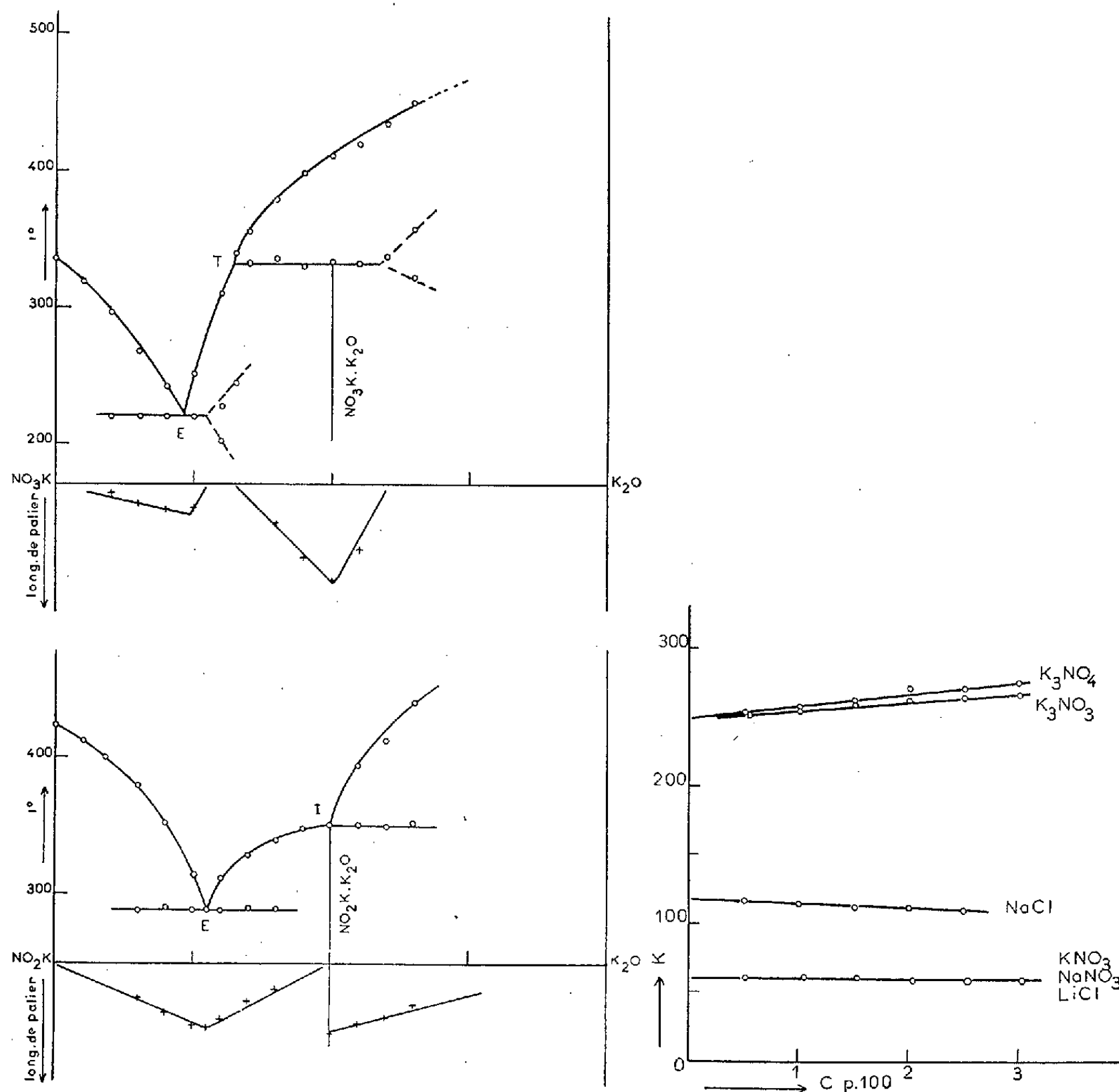
Toutes précautions ont été prises pour obtenir des résultats sûrs : mixtes fondus et refroidis dans un creuset d'alumine frittée sous courant d'azote — courbes de refroidissement obtenues par couple platine, platine-rhodium, avec réaction sur un dispositif à enregistrement graphique de précision — préparation de K_2O par oxydation directe ménagée (air dilué par de l'azote) du potassium pur vers 70° , suivie de la volatilisation du potassium en excès.

2. Les composés KNO_3 , K_2O et KNO_2 , K_2O se différencient d'un mélange de nitrate ou nitrite et d'oxyde K_2O par les phénomènes suivants :

a. Ils sont indifférents à l'ammoniac liquide et y restent insolubles. K_2O subit une ammonolyse avec formation d'un mélange équimoléculaire d'amidure et potasse; KNO_3 et KNO_2 sont solubles dans l'ammoniac liquide.

b. Chacun des composés nitrate-oxyde et nitrite-oxyde soumis à un courant d'oxygène à température croissante, jusqu'à 400° , subit une augmentation de poids qui aboutit à une limite fixe, puis est suivie d'une diminution. Pour le composé du nitrate, la perte de poids est égale au gain : 1 at. O par mole. Pour le composé du nitrite, la perte n'est que la moitié du gain : 1 at. O par mole. Nitrate et nitrite de potassium ne fixent pas l'oxygène dans ces conditions. L'oxyde de potassium donne une courbe

thermogravimétrique toute différente de celle obtenue avec l'un et l'autre des composés nitrate-oxyde et nitrite-oxyde. Ces deux derniers, qui fixent respectivement 1 et 2 at. O par mole, fournissent un corps de même composition. Le domaine d'existence de ce corps est relativement étendu dans l'échelle des températures, une centaine de degrés. Sa formation est plus facile à partir du composé du nitrate.



Figures 1, 2, 3.

c. L'action du gaz carbonique distingue aussi les composés KNO_3 , K_2O et KNO_2 , K_2O des mélanges de leurs constituants. Ces composés fixent 1CO_2 par mole vers 70° , comme le fait K_2O ; mais le produit obtenu apparaît très différent d'un mélange de carbonate et nitrate.

3. La cryoscopie des composés KNO_3 , K_2O et KNO_2 , K_2O dans le nitrate de lithium fondu ($T_F = 250^\circ$) permet une conclusion nette quant à leur ionisation.

La constante cryoscopique du nitrate de lithium fondu a été déterminée par dissolution de LiCl , NaNO_3 , KNO_3 et NaCl . Les trois premiers sels

donnent le même abaissement à l'origine $K = 60 \pm 1$; NaCl donne un abaissement double de celui-là. LiNO_3 fondu est donc dissocié en deux ions, et sa constante cryoscopique est 60 (concentration en grammes % de solvant) (*fig. 3*).

Les deux composés KNO_3 , K_2O et KNO_2 , K_2O se comportent de la même manière pour leur cryoscopie dans LiNO_3 fondu. Pour chacun d'eux, l'abaissement cryoscopique diminue linéairement avec la concentration, mesures échelonnées depuis 0,5 à 3 g de sel pour 100 g LiNO_3 . L'extrapolation pour $c = 0$, donne pratiquement le même abaissement moléculaire limite : 248 et 246 respectivement, soit environ 4×60 . Chacun d'eux est donc dissocié en quatre ions différents de ceux du solvant. Ce résultat s'accorde avec l'existence d'un anion particulier, trivalent : NO_4^{--} et NO_3^{--} , respectivement, avec dissociation totale.

Le composé KNO_3 , K_2O donnerait aussi un abaissement moléculaire limite quadruple s'il se confondait avec un mélange de nitrate et d'oxyde ou si l'anion trivalent NO_4^{--} était dissocié complètement. Par contre, le composé KNO_2 , K_2O donnerait un abaissement moléculaire quintuple s'il se confondait avec un mélange de nitrite et d'oxyde.

L'individualité de l'anion NO_4^{--} a bien été établie (travail publié dans un autre périodique) par cryoscopie du composé sodique correspondant, dans l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$.

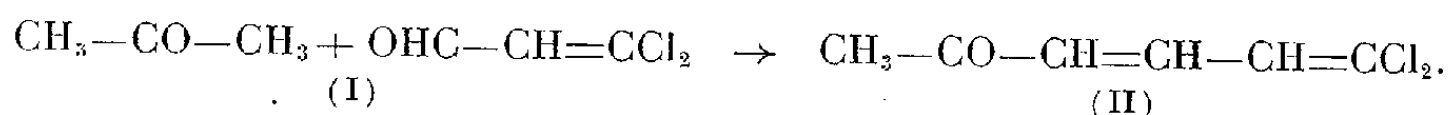
Les composés équimoléculaires obtenus par cristallisation des mixtes fondus $\text{KNO}_3\text{—K}_2\text{O}$ et $\text{KNO}_2\text{—K}_2\text{O}$ manifestent donc les formules K_3NO_4 et K_3NO_3 . Nous avons retrouvé pour le potassium les composés signalés pour le sodium en 1938 ⁽¹⁾ et justifié leur existence par une étude physique et chimique.

(¹) ZINTL et MORAWICZ, *Z. allgem. anorg. Chem.*, 236, 1938, p. 372-410.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses d'acides et d'aldéhydes polyéniques à partir de dichloracroléine*. Note (*) de MM. **MARC JULIA** et **JACQUES BULLOT**, présentée par M. Marcel Delépine.

On décrit la préparation d'alcools dichlorobutadiéniques, leur transformation en acides diéniques et l'obtention de trois aldéhydes polyéniques « vinylogues » supérieurs de la dichloracroléine.

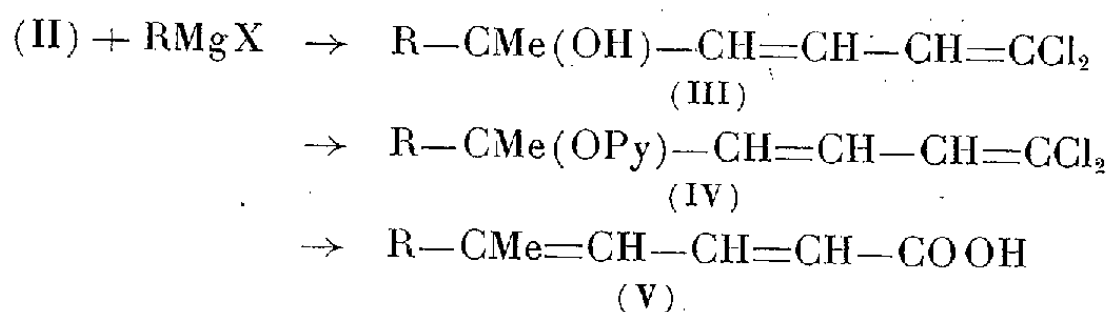
La condensation de la dichloracroléine (I) avec l'acétone en présence de soude à 0° donne (3) la dichloro-1.1 hexadiène-1.3 one-5 (II). $\bar{E}_{0,5}$ 61°; n_D^{19} 1,5650; $C_6H_6OCl_2$ (40 %),



Si l'on filtre la cétone brute sur alumine au lieu de la distiller, le rendement est de 57 % en un produit n_D^{19} 1,5632 donnant 90 % de semicarbazone.

Cette cétone (II), par des réactions analogues à celles qui ont été effectuées sur la dichloro-1.1 butène-1 one-3 (4), a conduit à des acides diéthyléniques.

Par condensation de (II) avec des dérivés de Grignard on a obtenu des alcools dichlorobutadiéniques (III),



Py = tétrahydropyranyl-2

(III) : R = Me, $\bar{E}_{0,5}$ 68,05; n_D^{19} 1,5282; $C_7H_{10}OCl_2$ (76 %). R = Ph, se transforme spontanément à 0° en un composé F 127°, $C_{24}H_{20}Cl_4$: dimère du produit de déshydratation. R = $CH_2=CH$, $\bar{E}_{0,06}$ 55°; n_D^{20} 1,5396; $C_8H_{10}OCl_2$ (51 %). R = $n-Bu-C\equiv C$, $\bar{E}_{0,02}$ 103°; $n_D^{16,5}$ 1,5240; $C_{12}H_{16}OCl_2$ (84 %).

Ces quatre alcools ont été étherifiés par le dihydropyranne en éthers (IV).

(IV) : R = Me, \bar{E}_1 115°; $n_D^{20,5}$ 1,5019; $C_{12}H_{18}O_2$ (84 %). R = Ph non distillé. R = $CH_2=CH$, $\bar{E}_{0,04}$ 66°; $n_D^{20,5}$ 1,5080; $C_{13}H_{18}O_2Cl_2$ (50 %). R = $n-Bu-C\equiv C$, $\bar{E}_{0,07}$ 120°; n_D^{18} 1,5128; $C_{17}H_{24}O_2Cl_2$ (91 %).

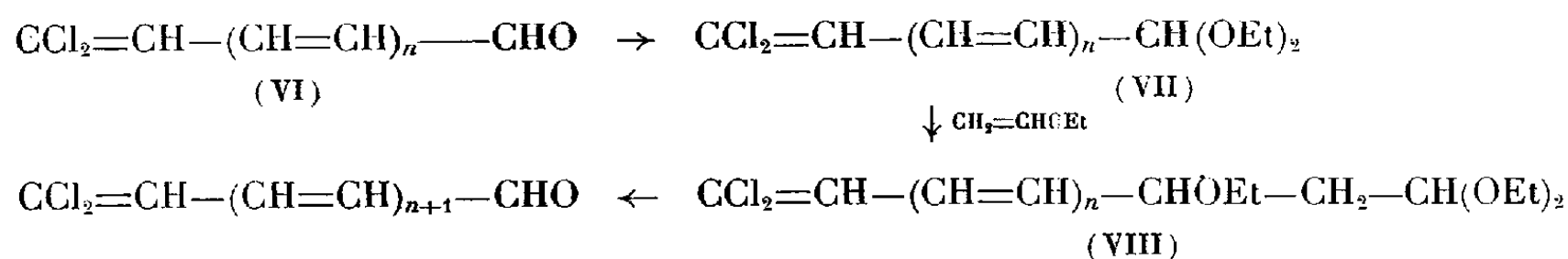
Les éthers (IV) ont été transformés par ébullition dans la potasse méthanolique en acides (V).

(V) : R = Me, F 109-109,5 [litt. (2) F 109-110°] (55 %), $\lambda_{max} = 270 m\mu$, $\varepsilon = 26\ 000$. R = Ph, F 138,5-140°, $C_{12}H_{12}O_2$ (42 % calculé sur IV, R = Me), $\lambda_{max} = 304 m\mu$, $\varepsilon = 32\ 000$. R = $CH_2=CH$, F 80-93°, produit instable, rendement brut 53 %, grosses pertes à la purification, $\lambda_{max} = 289 m\mu$,

$\varepsilon = 24\ 500$. $R = n\text{---Bu---C}\equiv\text{C}$, huile (28 %), $\lambda_{\max} = 295\ \text{m}\mu$, $\varepsilon = 10\ 300$; sel de S-benzylthiouronium F 130,5-132°, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}$.

La réduction de la dichloro-1.1 phényl-5 hexadiène-1.3 one-5 décrite précédemment ⁽³⁾ par BKH_4 donne l'alcool correspondant. L'ébullition dans l'acide acétique contenant un peu d'acide chlorhydrique et d'eau donne l'acide cinnamylidèneacétique F 164-165° (25 %).

D'autre part, la réaction d'allongement des chaînes d'aldéhydes par condensation d'acétals sur des éthers vinyliques a été appliquée à l'acétal aisément accessible ⁽⁴⁾ de la dichloracroléine (VII, $n = 0$) et à l'éther éthylvinylique,



Les condensations ont été effectuées à l'aide du catalyseur au Cl_2Zn , $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$, dans l'acétate d'éthyle, les hydrolyses d'éthoxyacétals avec l'acide acétique à 75 % contenant un peu d'acide sulfurique concentré et les acétalisations par l'orthoformiate d'éthyle et l'acide toluènesulfonique dans l'alcool absolu d'après Isler ⁽⁵⁾.

On a ainsi préparé :

(VIII), $n = 0$, $\bar{E}_{0,3} 79^\circ$; $n_D^{17,5} 1,4498$; $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Cl}_2$, 97 %.

(VI), $n = 1$, $\bar{E}_{4,5} 80^\circ$; $n_D^{19} 1,5882$; $\text{C}_5\text{H}_4\text{OCl}_2$, 63,5 %, identique [(SC et DNP) ⁽⁶⁾] au dichloropentadiénal précédemment obtenu ⁽³⁾.

(VII), $n = 1$, $\bar{E}_{3,5} 104^\circ$; $n_D^{19} 1,4910$; $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OCl}_2$, 86 %.

(VIII), $n = 1$, $\bar{E}_{0,06} 87^\circ$; $n_D^{21} 1,4842$; $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Cl}_2$, 72,5 %.

(VI), $n = 2$, $\bar{E}_{0,04} 69\text{--}70^\circ$, F 32-33°, $\text{C}_7\text{H}_6\text{OCl}_2$, 94 %; SC, F 218°; DNP, F 216°.

(VII), $n = 2$, $\bar{E}_{0,04} 78\text{--}79^\circ$; $n_D^{21,5} 1,5436$; $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2$, 67 %.

(VIII), $n = 2$ non purifié.

(VI), $n = 3$, F 72-73°,5, $\text{C}_8\text{H}_8\text{OCl}_2$, 62,5 %; SC, F 222°; DNP, F 234°.

Les absorptions ultraviolettes de tous ces polyènes sont en accord avec leurs structures.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) M. JULIA et J. M. SURZUR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 1626.

(2) F. G. FISCHER et K. LÖWENBERG, *Liebigs Ann.*, 494, 1932, p. 263.

(3) M. JULIA et J. BULLOT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 474.

(4) A. N. NESMEYANOV, R. KH. FREIDLINA et L. I. ZAKHARKIN, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 97, 1954, p. 91; *Chem. Abstr.*, 49, 1955, p. 8793.

(5) O. ISLER, H. GUTMAN, H. LINDLAR, M. MONTAVON, R. RUEGG, G. RYSER et P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta*, 54, 1956, p. 463.

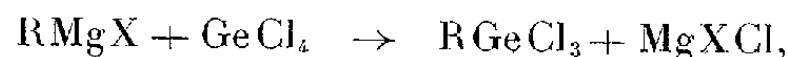
(6) Semicarbazone et dinitro-2.4 phénylhydrazone.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses et spectres d'absorption infrarouge de quelques di- et trihydrures d'alcoylgermanium*. Note (*) de M. **JACQUES SATGÉ**, M^{me} **RAYMONDE MATHIS-NOËL** et M. **MICHEL LESBRE**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction par LiAlH_4 des composés RGeX_2 et R_2GeX_3 conduit aux germanes correspondants : RGeH_3 et R_2GeH_2 . La vibration de valence Ge-H se situe entre 2 000 et 2 100 cm^{-1} .

Les dihalogénures R_2GeBr_2 et R_2GeI_2 sont obtenus avec de bons rendements par action directe du brome et de l'iode sur les dérivés symétriques R_4Ge , en présence, respectivement, de bromure et d'iodure d'aluminium comme catalyseurs ⁽¹⁾, ⁽²⁾.

D'autre part, l'action des magnésiens sur GeCl_4 , en milieu étheré, nous a conduit aux dérivés RGeCl_3 . En respectant les proportions stœchiométriques de l'équation



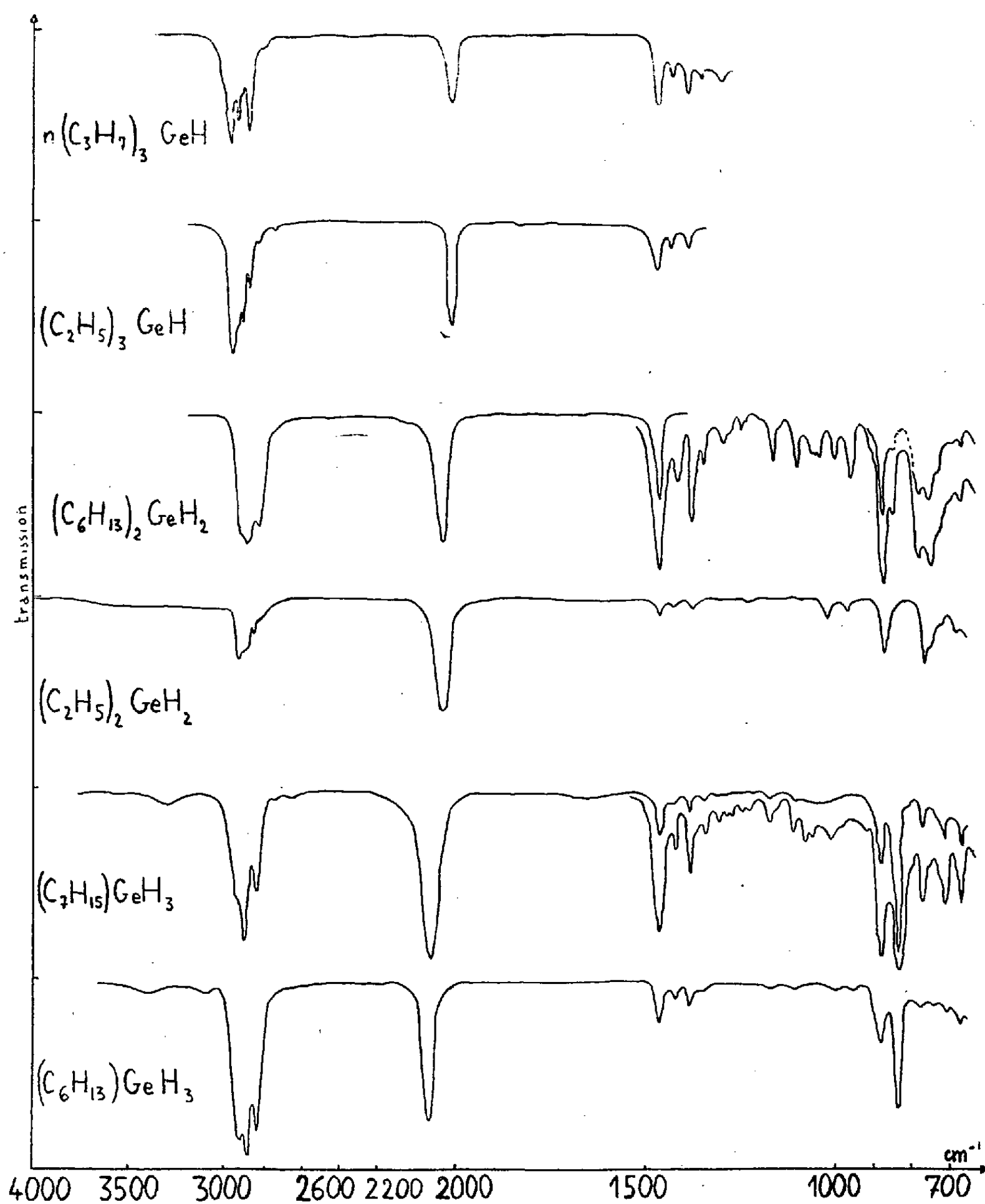
nous avons obtenu les dérivés RGeCl_3 avec un rendement moyen de 50 % (R = butyl, amyl, hexyl, heptyl, octyl). Cette méthode de synthèse des dérivés RGeCl_3 paraît supérieure à celles décrites jusqu'ici : Johnson ⁽³⁾ dans l'action des lithiens sur GeCl_4 en excès obtient un rendement maximum de 31 % en PrGeCl_3 . Reimschneider et col. ⁽⁴⁾ signalent un rendement moyen de 18 % dans l'action des alcènes sur HGeCl_3 .

Ces dérivés halogénés ont été réduits classiquement par l'hydruure de Schlesinger LiAlH_4 en milieu étheré ou dans l'oxyde de butyle.

	É (°C).	n_D^{20} .	d_4^{20} .	Analyses.							
				RM _D		C %		H %		Ge %	
				calc.	mes.	calc.	mes.	calc.	mes.	calc.	mes.
$\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeH}_2$	74/760	1,421 ₉	1,039 ₀	32,6 ₈	32,4 ₆	36,2 ₀	36,4 ₄	9,1 ₁	9,1 ₂	—	—
$-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{GeH}_2$...	126-127/760	1,434 ₀	1,003 ₀	41,9 ₄	41,7 ₈	44,8 ₁	45,1 ₀	10,0 ₃	10,2 ₇	45,1 ₃	45,1
$-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{GeH}_2$...	86/46	1,442 ₈	0,978 ₂	51,2 ₀	51,1 ₃	50,8 ₈	51,0 ₁	10,6 ₇	10,7 ₄	38,4 ₄	38,6
$-\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{GeH}_2$...	92/12	1,447 ₈	0,959 ₅	60,4 ₆	60,4 ₉	55,3 ₇	55,4 ₉	11,1 ₅	11,2 ₀	33,4 ₇	33,3
$-\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{GeH}_2$...	113-114/8	1,452 ₂	0,948 ₄	69,7 ₂	69,7 ₀	58,8 ₃	59,0 ₂	11,5 ₂	11,6 ₃	29,6 ₄	29,8
$-\text{C}_7\text{H}_{15})_2\text{GeH}_2$...	148/10	1,454 ₃	0,934 ₈	78,9 ₈	79,1 ₁	—	—	—	—	26,6 ₀	26,3
$-\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{GeH}_2$...	164-165/9	1,456 ₈	0,927 ₄	88,2 ₄	88,3 ₂	—	—	—	—	24,1 ₁	24,3
$\text{C}_4\text{H}_9\text{GeH}_3$	74/760	1,420 ₀	1,022 ₀	32,7 ₈	32,8 ₆	—	—	—	—	—	—
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{GeH}_3$	104-105/760	1,430 ₂	1,013 ₈	37,4 ₁	37,4 ₁	—	—	9,6 ₁	9,7 ₇	—	—
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{GeH}_3$	128-129/760	1,435 ₀	0,997 ₂	42,0 ₄	42,0 ₇	—	—	10,0 ₃	10,3 ₀	45,1 ₃	45,2
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{GeH}_3$	85/74	1,439 ₀	0,981 ₉	46,6 ₇	46,8 ₂	48,1 ₀	48,5 ₀	10,3 ₈	10,4 ₁	41,5 ₃	41,3
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{GeH}_3$	80/31	1,442 ₂	0,971 ₇	51,3 ₀	51,4 ₂	50,8 ₈	50,5 ₁	10,6 ₇	10,7 ₃	38,4 ₄	38,3

Le diméthyl- ⁽⁵⁾ et le diisopropylgermane ⁽⁶⁾ ont été signalés dans la littérature. Mais aucun des composés inclus dans le tableau ci-dessus n'a

été décrit jusqu'ici. Les réfractions moléculaires ont été calculées à partir des valeurs de réfractions de liaison données sur les tables de Denbigh ⁽⁷⁾ et de Vogel, Cresswell et Leicester ⁽⁸⁾. Nous avons adopté, pour la liaison Ge-H, la valeur 3,59 en complet accord avec nos résultats expérimentaux.



Les microdosages de carbone sur les monoalcoylgermanes RGeH_3 sont parfois imprécis, les combustions étant très violentes; mais l'hydrolyse de ces dérivés par la potasse alcoolique à 30 % a donné, dans l'appareil de Zerewitinov des volumes d'hydrogène correspondant à 98 % des volumes théoriques.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption des hydrures d'alcoyl-germanium au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 21, à prisme de fluorine pour les monohydrures R_3GeH (R = éthyl, propyl, butyl), à prisme de chlorure de sodium pour les dihydrures R_2GeH_2 (R = éthyl, butyl, hexyl, heptyl, octyl) et pour les trihydrures $RGeH_3$ (R = amyl, hexyl, heptyl, octyl). Les spectres présentent tous une forte bande d'absorption dans la région $2\ 000-2\ 100\text{ cm}^{-1}$, correspondant à la vibration de valence du groupement Ge-H, les monohydrures à $2\ 010\text{ cm}^{-1}$, les dihydrures à $2\ 035\text{ cm}^{-1}$, les trihydrures à $2\ 065\text{ cm}^{-1}$. Le germane GeH_4 absorbe à $2\ 113,6\text{ cm}^{-1}$ ⁽⁹⁾, le trihexylgermane à $1\ 980\text{ cm}^{-1}$ ⁽¹⁰⁾, le diméthylgermane à $2\ 060\text{ cm}^{-1}$ ⁽⁵⁾. Dans le domaine de fréquences ($1\ 350-1\ 460\text{ cm}^{-1}$) où se situent les vibrations de déformation des groupements CH_2 et CH_3 , on observe entre les bandes à $1\ 460$ et à $1\ 375\text{ cm}^{-1}$ dues à ces groupements, une bande se situant suivant les spectres entre $1\ 415$ et $1\ 425\text{ cm}^{-1}$, qui semble due à la vibration de déformation des groupements CH_2 voisins de l'atome Ge. L'influence de cet atome se manifesterait également dans la région de $670-750\text{ cm}^{-1}$, où l'on observe au lieu d'une bande à 720 cm^{-1} généralement attribuée à la rotation des groupements CH_2 autour de la ligne des carbones un ensemble de bandes plus complexes. Dans le domaine de fréquences $750-1\ 350\text{ cm}^{-1}$, on observe, outre les bandes généralement attribuées aux vibrations de squelette des groupements alkyls (11) trois bandes (770 , 830 et 870 cm^{-1}) dues vraisemblablement aux groupements Ge-C, GeH_3 , GeH_2 ; il est difficile d'attribuer ces bandes de façon univoque, la fréquence à 830 cm^{-1} semblant cependant caractéristique des trihydrures.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) M. LESBRE et J. SATGÉ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 471.

(2) M. LESBRE et P. MAZEROLLES, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1708.

(3) O. H. JOHNSON et L. V. JONES, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1172.

(4) V. R. RIEMSCHEIDER, K. MENGE et P. KLANG, *Z. Naturforschg*, 2 b, 1956, p. 115.

(5) R. WEST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6080.

(6) H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1692.

(7) K. G. DENBIGH, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 936.

(8) A. I. VOGEL, W. T. CRESSWELL et J. LEICESTER, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 177.

(9) J. W. STRALEY, C. H. TINDALL et H. H. NIELSEN, *Phys. Rev.*, 62, 1942, p. 161.

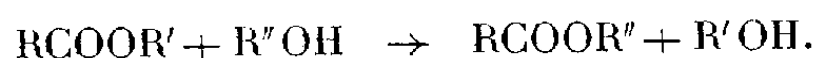
(10) R. FUCHS et H. GILMAN, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 911.

(11) L. J. BELLAMY, *The Infrared spectra of complex Molecules*, London, Methuen, 1954.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action catalytique de l'acide tungstique dans les réactions d'alcoolyse.* Note de MM. **PIERRE MASTAGLI** et **GÉRARD FRANÇOIS**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs préconisent pour la réaction d'alcoolyse, l'emploi d'un nouveau catalyseur (solide, insoluble dans les substances organiques).

On connaît depuis longtemps la réaction dite d'alcoolyse qui se formule ainsi :



Les catalyseurs employés jusqu'à ce jour se divisent en deux groupes : les uns sont fortement acides, tel que l'acide chlorhydrique ou sulfurique; les autres sont, soit nettement alcalins tels que les alcoolates de sodium et de potassium, soit légèrement alcalins tels que les alcoolates d'aluminium et de magnésium. Le réactif de Grignard a été aussi souvent préconisé.

Nous proposons dans ce travail l'utilisation de l'acide tungstique WO_3 comme catalyseur. Catalyseur solide, non soluble dans les produits de réaction, facilement séparable par filtration et ayant d'assez larges possibilités d'emploi.

Mode opératoire. — Dans un ballon à distiller à colonne de Vigreux, nous chauffons pendant 2 à 4 h à ébullition un mélange en quantités stœchiométriques d'alcool et d'ester et 10 % de catalyseur en poids. L'alcool le plus léger distille au fur et à mesure de sa mise en liberté. On constate alors une élévation de la température dans le ballon, ce qui est dû à la formation d'un nouvel ester à point d'ébullition plus élevé.

On remarque durant la réaction le passage de WO_3 de la couleur jaune à la couleur verte, ce qui semble indiquer une légère oxydation de l'alcool aux dépens de l'acide tungstique. Ce changement de coloration est un excellent indicateur de fin de réaction.

Nous avons travaillé avec les quantités stœchiométriques et les rendements atteignent alors 30 %, mais il est possible de les augmenter très sensiblement en travaillant avec un excès d'alcool ce que les auteurs, habituellement, préconisent dans d'autres méthodes.

Nous résumons dans les tableaux suivants les résultats obtenus.

Ester de départ.	Alcool en réaction.	Ester obtenu.
Butyrate de butyle.....	Alcool heptylique	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Butyrate d'heptyle} \\ \text{É } 210-220^\circ; n_D^{20} 1,421 \\ \text{P. M. calc. 186, tr. 189} \end{array} \right.$
Butyrate de butyle.....	» laurique	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Butyrate de lauryle} \\ \text{É } 20175-185^\circ; n_D^{20} 1,435 \\ \text{P. M. calc. 256, tr. 259} \end{array} \right.$

Ester de départ.	Alcool en réaction.	Ester obtenu.
Butyrate d'heptyle.....	Alcool laurique	Butyrate de lauryle
Butyrate de butyle.....	» cétylique	{ Butyrate de cétyle É ₁₅ 215–220°; n_D^{20} 1,442 P. M. calc. 298, tr. 310
Benzoate d'éthyle.....	» heptylique	{ Benzoate d'heptyle É ₂₀ 155–165°; n_D^{20} 1,486 P. M. calc. 220, tr. 218
Benzoate d'éthyle.....	» laurique	{ Benzoate de lauryle É ₂₀ 225°; n_D^{17} 1,479 P. M. calc. 290, tr. 308

Les esters maloniques fournissent normalement la réaction, mais nous avons noté une légère décarboxylation et la formation de faibles quantités d'acétate d'éthyle, qui distille en même temps que l'alcool.

Avec les esters carbamiques il se produit un faible dégagement de CO₂ et de NH₃ et formation de cristaux de carbonate d'ammonium.

Ester de départ.	Alcool en réaction.	Ester obtenu.
Malonate d'éthyle.....	Alcool heptylique	{ Malonate diheptylique É ₁₅ 190–195°; n_D^{19} 1,438 P. M. calc. 320, tr. 314
Malonate d'éthyle.....	» laurique	{ Malonate dilaurique F 31° P. M. calc. 436, tr. 408
Carbamate d'éthyle.....	» heptylique	{ Carbamate d'heptyle F 65°
Carbamate d'éthyle.....	» laurique	{ Carbamate de lauryle F 82°

Conclusion. — L'acide tungstique en phase liquide s'est avéré être un bon catalyseur pour ces réactions. Il possède l'avantage d'être aisément régénérable. Nous avons utilisé avec succès seulement des alcools primaires, car WO₃ déshydratant ⁽¹⁾ les alcools secondaires et tertiaires, il ne nous a pas été possible de les employer.

(¹) MASTAGLI et DE FOURNAS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1352.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction des hydracides sur les enynes conjugués.*

Note de M. JEAN-CLAUDE TRAYNARD, présentée par M. Marcel Delépine.

L'addition de l'acide bromhydrique gazeux sec sur les enynes conjugués conduit à un monobromure diénique et un monobromure allénique.

L'action des hydracides sur les enynes conjugués a déjà été étudiée par Carothers ⁽¹⁾ et Petrov ⁽²⁾; mais

1° les enynes étaient non ramifiés;

2° Les hydracides étaient en solution aqueuse.

Les auteurs s'accordent pour affirmer que dans ces conditions, l'hydracide se fixe sur la liaison acétylénique. Cependant, le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant : la fixation en 1-4 sur le système conjugué est suivie d'une migration de l'halogène de la position 4 à la position 2 sous l'influence des protons de l'acide. Carothers ⁽¹⁾ a préparé le dérivé chloré allénique du vinylacétylène. Alors que Petrov ⁽²⁾ n'a isolé que de très petites quantités du bromo-4 pentadiène-1.2, nous avons obtenu des quantités équivalentes de bromures alléniques et diéniques.

Partie expérimentale. — Une mole de méthyl-3 pentène-3 yne-1 refroidi à -10° , -20° est soumise à l'action d'une mole d'acide bromhydrique gazeux.

On obtient à la distillation :

1° du carbure n'ayant pas réagi (0,25 mole) bouillant à 63° au lieu de $66-69^{\circ}$ pour le carbure initial. Cette fraction présente au spectre infrarouge les bandes des enynes conjugués; par hydrogénation elle se transforme en méthyl-3-pentane dont la pureté est de 99,9 à l'analyse par chromatographie en phase vapeur. Nous pensons donc qu'elle est constituée par l'isomère trans du carbure initial;

2° un monobromure bouillant à 51° sous 50 mm Hg (0,25 mole) ayant les caractéristiques suivantes : Br % 49,9 (th. 49,67); d_4^{20} 1,2475; n_D^{20} 1,4855; R. M., trouvé 37,04; calculé 36,75; exaltation : 0,70.

Le spectre infrarouge montre une structure diénique conjuguée avec une double liaison en bout de chaîne (bandes à 1630, 985 et 900 cm^{-1}). Par déshalogénation au couple zinc-cuivre suivant la méthode Hennion et Sheehan ⁽³⁾ on obtient avec un rendement de 80 % un carbure ayant les caractéristiques suivantes correspondant à celles du méthyl-3 pentadiène-1.3 E 77° ; n_D^{20} 1,4505; d_4^{18} 0,739.

Le spectre infrarouge, et le spectre ultraviolet (bande à 235 cm^{-1}) confirme la structure diénique du dérivé bromé. Ce carbure hydrogéné fixe la quantité prévue d'hydrogène en se transformant en méthyl-3 pentane.

On a donc montré que cette fraction est un monobromure dont le squelette carboné est celui du méthyl-3 pentadiène-1.3. La place du brome sur ce squelette est à l'étude;

3° un monobromure bouillant à 68-69° sous 50 mm Hg (0,25 mole) ayant les caractéristiques suivantes : Br % 50,1; d_4^{20} 1,2833; n_D^{20} 1,5110; R. M., trouvé 37,6; calculé 37,42; exaltation : 0,18.

Le spectre infrarouge montre la structure allénique en bout de chaîne (bandes à 1960 et 850 cm^{-1}). Par déshalogénéation au couple zinc-cuivre on obtient avec un rendement de 60 % un carbure ayant les caractéristiques suivantes : $\bar{\epsilon}$ 770,5; n_D^{10} 1,4500; d_4^{18} 0,759.

L'identité exacte de ce carbure qui n'est pas le méthyléthylallène attendu est à l'étude. Son spectre infrarouge montre une structure allénique en bout de chaîne (bandes à 1950 et 850 cm^{-1}).

On peut cependant conclure que la fixation de l'acide bromhydrique sur le système conjugué s'est faite en 1-4 comme l'a montré Carothers ⁽²⁾ dans le cas de l'action de l'acide chlorhydrique sur le vinylacétylène. Nous pensons avoir mis au point une méthode de préparation aisée de dérivés alléniques bromés.

Le méthyl-3 butène-3 yne-1 et l'éthynyl-1 cyclohexène sont à l'étude.

(1) CAROTHERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4066.

(2) PETROV, *Chem. Abstr.*, 52, 1958, p. 6145.

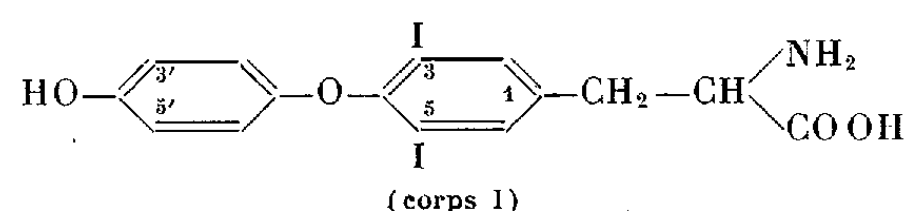
(3) HENNION et SHEEHAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1964.

(Faculté des Sciences de Marseille.)

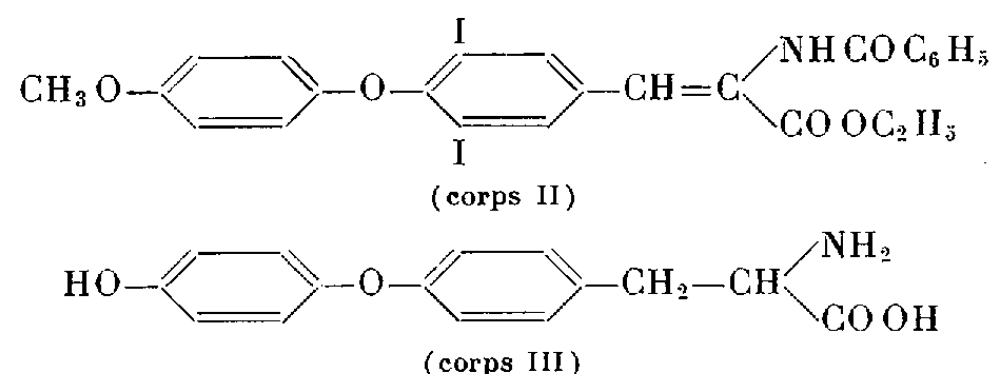
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des hormones thyroïdiennes marquées par le tritium*. Note de MM. **JACQUES NUNEZ** et **CLAUDE JACQUEMIN**, présentée par M. Marcel Delépine.

La préparation des hormones thyroïdiennes marquées par ^{131}I a permis de grands progrès dans l'étude du métabolisme de l'iode qu'elles renferment. En revanche, l'étude du squelette hydrocarboné n'a pu être abordée. C'est pourquoi nous avons préparé les iodothyronines marquées par le tritium, isotope radioactif de l'hydrogène.

La 3.5.3'.5'-tétraiodothyronine (T_4) et la 3.5.3'-triiodothyronine (T_3) ont un précurseur commun, la 3.5-diiodothyronine (T_2) (corps I) :



Nous avons donc préparé cette substance marquée par le tritium à partir de l'ester éthylique de l'acide diiodo-3.5-méthoxy-4'-phénoxy-4-N-benzoyl-amino-cinnamique (corps II) dont la synthèse a été décrite par Harington et Barger (¹). Le passage du corps II au corps I est obtenu par traitement à l'acide iodhydrique à 57 % (¹); on obtient simultanément la déméthylation, la N-désacétylation, la désestérification et la saturation de la double liaison dans des conditions telles que le corps n'est pas désiodé. La double liaison ne peut être saturée par hydrogénation catalytique car une désioduration simultanée conduit à la thyronine ou désiodothyroxine (corps III) (²) :



Nous avons donc préparé de l'acide iodhydrique marqué par le tritium à partir d'un mélange d'iode, de phosphore et d'eau tritiée selon la méthode de Maquenne (³) modifiée. Au cours du traitement du corps II par l'acide iodhydrique marqué, on obtient le corps I marqué non seulement sur la double liaison mais également sur les fonctions phénol, acide et amine. Mais l'hydrogène de ces fonctions est rapidement échangé au cours des opérations de purification de l'iodothyronine formée. Le marquage de la double liaison est, par contre, beaucoup plus stable. A partir du corps I nous avons alors préparé par ioduration ses deux dérivés, les hormones thyroïdiennes, T_3 et T_4 .

Mode opératoire. — L'ensemble des opérations est effectué dans un même appareillage qui consiste en un tube à hémolyse soudé à un réfrigérant à reflux. Dans cet appareil, nous avons préparé directement un acide à 57 % en nous plaçant, contrairement à Maquenne ⁽³⁾ dans des conditions telles que l'iode est en défaut et l'eau en excès. Nous avons évité ainsi la distillation de l'acide formé et la présence d'iode libre; mais nous avons refroidi ⁽⁴⁾ afin d'éviter au maximum la formation d'iodure de phosphonium.

150 mg d'iode pulvérisé et 18 mg de phosphore rouge sont introduits dans l'appareil. On verse sur ce mélange, à l'aide d'un capillaire, 0,150 ml d'eau tritiée. On refroidit le mélange et laisse en contact 30 mn. On chauffe alors à reflux la suspension, qui se décolore, et l'on introduit 20 à 50 mg du corps II par le haut du réfrigérant. On maintient à l'ébullition pendant 1 h 30 en agitant. Au bout de ce temps, on évapore l'acide iodhydrique à la température du laboratoire en plaçant l'ensemble de l'appareil dans un dessiccateur, en présence de P_2O_5 et de potasse en pastilles. Le tube à hémolyse est alors coupé et le résidu sec est repris par NaOH N. On précipite le corps I, à pH 3, par HCl dilué et l'on centrifuge. Le culot est redissous dans l'ammoniaque. Un insoluble est écarté et l'iodothyronine est à nouveau précipitée à pH 3. Une purification supplémentaire par l'intermédiaire du chlorhydrate et un lavage à l'éther sont effectués dans les conditions décrites par Harington et Barger ⁽¹⁾.

Identification de la 3.5-diiodothyronine, marquée par le tritium. — Nous avons identifié le corps ainsi préparé à la diiodothyronine par chromatographie sur papier et spectrographie dans l'ultraviolet. Les réactions à la ninhydrine, au réactif de Pauly et au sulfate cérrique-arsénite de sodium sont positives. Le spectre ultraviolet du corps préparé présente les deux maximums d'absorption caractéristiques (2 877 et 3 020 Å). Le spectre a été établi à la fois sur la substance préparée et sur un éluat chromatographique purifié de celle-ci.

Préparation et identification de la triiodothyronine (T_3) et de la thyroxine (T_4). — Nous avons simultanément préparé ces deux corps par ioduration de la 3.5-diiodothyronine dans les conditions habituelles ⁽⁵⁾ (3,5 atomes d'iode par molécule). Le mélange réactionnel est purifié par chromatographie sur papier : les bandes correspondant respectivement à T_3 et T_4 sont éluées et l'éluat est analysé par spectrographie dans l'ultraviolet. Le spectre présente les maximums d'absorption caractéristiques de ces deux substances, soit 3 173 Å pour T_3 et 3 240 Å pour T_4 .

Nous avons préparé également T_3 et T_4 marquées simultanément par le tritium dans la chaîne et par ^{131}I dans le cycle en position 3' et 3'.5' respectivement.

Détermination de l'activité spécifique de T_2 , T_3 et T_4 . — Nous avons mesuré l'activité spécifique des trois iodothyronines obtenues. Le dosage des iodothyronines a été obtenu par spectrographie dans l'ultraviolet d'une

solution éluée d'un chromatogramme; l'extinction mesurée a été comparée à celles de solutions de concentration connue. La précision de la méthode est de 1-2 μ g; elle permet de doser de 10 à 100 μ g de substance par millilitre de solution. La radioactivité due au tritium est mesurée, sur une partie aliquote de l'éluat chromatographique, par scintillation liquide dans un appareil Packard-Tri-Carb. Nous avons obtenu ainsi, en partant d'eau tritiée d'activité spécifique faible, T₂ marquée par 0,36 mC/mg, T₃ marquée par 0,33 mC/mg et T₄ marquée par 0,21 mC/mg.

Détermination de la position du tritium et critère de pureté. — Dans le but de confirmer la fixation du tritium sur la double liaison seulement, nous avons réalisé l'opération suivante : une partie aliquote de la 3.5-diiodothyronine marquée a été additionnée à 100 mg de 3.5-diiodothyronine entraîneur. Le mélange est traité par HCl dilué à chaud jusqu'à dissolution du chlorhydrate formé qui est alors décomposé par une solution saturée d'acétate de sodium. L'iodothyronine qui précipite est centrifugée, lavée et séchée. Ce traitement est répété quatre fois. La T₂ obtenue après chaque traitement est comptée en scintillation liquide. On vérifie ainsi que la radioactivité renfermée par une même quantité de substance reste constante, ce qui démontre que le corps obtenu est bien la 3.5-diiodothyronine et que le tritium est fixé d'une manière stable uniquement sur la double liaison.

(¹) C. R. HARRINGTON et G. BARGER, *Biochem. J.*, 21, 1927, p. 169.

(²) C. R. HARRINGTON, *Biochem. J.*, 20, 1926, p. 300.

(³) L. MAQUENNE, *Bull. Soc. Chim.*, 9, 1893, p. 98.

(⁴) M. ADAMS, *Amer. Chem. J.*, 28, 1902, p. 198.

(⁵) J. ROCHE, S. LISSITZKY et R. MICHEL, *Biochim. Biophys. Acta*, 2, 1953, p. 215.

(Laboratoire de Biochimie générale et comparée, Collège de France, Paris.)

GÉOLOGIE. — *Quelques considérations sur la topographie anté- et post-vindobonienne dans la région du Bas-Dauphiné.* Note (*) de M. LOUIS DAVID, présentée par M. Pierre Pruvost.

A partir du bras de mer burdigalien localisé dans la région des Savoies, la transgression vindobonienne s'est avancée vers l'Ouest sur le Bas-Dauphiné et la plaine de l'Est lyonnais, jusqu'en bordure du Massif Central.

Au Nord du seuil Vienne-Chamagnieu, la mer s'est étalée sur la fosse du Bas-Dauphiné, individualisée et comblée au cours de l'Oligocène et (?) du Miocène inférieur. La subsidence a repris au cours du Vindobonien, puisque les divers sondages profonds montrent 200 à 300 m de sables de cet âge, entre les cotes + 300 et — 50 m.

Autour de cette fosse de subsidence où les sables molassiques n'ont de particulier que leur grande épaisseur, la mer a noyé peu à peu une topographie préexistante : les chaînons parallèles du Jura sur le rivage nord-est ⁽¹⁾, le rebord du Plateau Central sur le rivage occidental.

Les levés de carte au 1/20 000^e entre Vienne et Lyon ont permis de reconstituer, au moins dans ses grandes lignes, la topographie anté-miocène de la bordure du Massif Central.

Dans son ensemble, le relief avait une pente générale vers l'Est, c'est-à-dire vers la fosse oligocène et la mer vindobonienne. Dans le détail, on constate l'influence des directions structurales varisques d'âge hercynien et une série de promontoires abrupts étaient séparés par des vallées descendant vers l'Est ⁽²⁾.

Ainsi le promontoire de Ternay, le mieux repérable, étend ses micaschistes et ses gneiss jusqu'à l'Est de Saint-Symphorien-d'Ozon, en direction Sud Ouest-Nord Est. Il borde au Nord la dépression houillère de Communay, prolongeant celle du Gier (bassin de Saint-Étienne). Le promontoire de Pierre-Bénite, plus septentrional, de direction Sud Sud Ouest-Nord Nord Est, est fort bien repéré grâce à de nombreux puits (Rhône-Poulenc, Ugine, etc.) et aux sondages de la Compagnie Nationale du Rhône et des Ponts et Chaussées. Il traverse le Rhône et l'île de l'Archevêque en direction du port É. Herriot. Plus au Sud le petit promontoire d'Irigny coupe le Rhône à proximité de l'Arsenal.

Sur la rive droite du Rhône, le massif du Pilat s'abaissait vers l'Est où il se prolonge, sur la rive gauche du fleuve, par les promontoires de Seyssuel et de Pont-Évêque. Entre les deux, la vallée de la Véga et, à l'Ouest du Rhône, celle du ruisseau de Vézérances constituaient alors un seul cours d'eau descendant du Pilat en direction Sud Ouest-Nord Est.

Pour la plupart ces reliefs étaient abrupts ainsi qu'en témoigne l'examen des versants de la vallée de la Véga : les falaises de granite avec colonies de balanes fixées à leur surface dépassent 30 m de hauteur ; les rochers aux formes tourmentées ne sont pas rares. Un peu partout il est possible de retrouver le substratum de la molasse et de constater la raideur des pentes, la multiplicité des crêtes granitiques : au Bérardier (Sud-Est de Vienne), aux Guillemottes (Nord de Vienne), à Sérézin-du-Rhône, etc.

En résumé, apparaît, sous la molasse miocène, un relief fortement différencié dont la pente générale regarde l'Est, mais dont les détails sont sculptés sur les structures paléozoïques.

Les sédiments miocènes variés ⁽³⁾ ont enseveli cette topographie jusqu'à une altitude voisine de 400 m. Après la régression dite pontienne, un nouveau réseau hydrographique s'est installé sur ces terrains tendres; il s'est peu à peu encaissé au cours de multiples phases de creusement. Entre Lyon et Saint-Alban, le Rhône a un tracé épigénique creusé sur le rebord du Massif Central, nettement à l'Ouest de l'axe de la dépression oligo-miocène. Il sectionne ainsi les anciennes vallées des rivières descendant du Plateau Central. La partie haute de celles-ci devient affluent de rive droite sans grande modification. La basse vallée évolue; son écoulement change de sens et la rivière devient affluent de rive gauche. Ainsi le Rhône attire à lui, c'est-à-dire vers l'Ouest, le drainage du Bas-Dauphiné. En effet, l'érosion s'est exercée plus facilement sur les terrains miocènes tendres que sur le socle cristallin. Les vallées actuelles sont, pour la plupart, installées à la place des vallées anté-miocènes : vallée de l'Ozon, de de Simandres (= ancien Gier), de la Sévenne (?), de la Véga pour citer les principales. La vallée de Simandres a gardé un écoulement vers l'Est. Les autres coulent vers l'Ouest et se raccordent au Rhône par une gorge épigénique; celle de la Véga est la plus démonstrative de ce point de vue.

De manière schématique on peut conclure que le revers oriental du Massif Central avait, avant le Vindobonien, une topographie accidentée, à pente rapide vers l'Est et commandée, dans le détail, par les directions structurales paléozoïques (varisques et orthogonales). Après envahissement par la mer et enfouissement sous des sédiments tendres, l'érosion plio-quaternaire a déblayé ces derniers de préférence aux roches du socle : les vallées actuelles se trouvent être sensiblement superposées aux vallées anté-miocènes. La seule différence réside dans le fait que l'artère principale du drainage (Rhône) s'est installée nettement à l'Ouest de l'axe de la dépression oligo-miocène et que, en conséquence, les vallées anté-miocènes se sont scindées en deux tronçons. Leur cours inférieur est devenu affluent de rive gauche du Rhône; le sens d'écoulement a été inversé.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1475.

(2) Consulter les cartes au 1/50 000^e de l'I.G.N., feuilles XXX-32, Givors et XXX-33, Vienne.

(3) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2888.

(Laboratoire de Géologie générale, Faculté des Sciences de Lyon.)

GÉOLOGIE. — *Une hypothèse nouvelle sur la structure du cap Gris-Nez.*

Note (*) de MM. ANTOINE BONTE, BERNARD LEROUX et PHILIPPE ROGIER, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les chevauchements localisés qui affectent le Jurassique supérieur au cap Gris-Nez ont fait l'objet de descriptions dont la dernière en date, particulièrement minutieuse, est due à M. P. Pruvost (1). L'analyse de nouveaux accidents et l'étude détaillée des modalités de destruction des falaises actuelles nous conduisent à envisager que d'autres causes ont pu intervenir dans l'élaboration de cette structure.

L'hypothèse du chevauchement, admise jusqu'ici sans réserve, présente un certain nombre d'anomalies, tant structurales que stratigraphiques.

1. *Du point de vue structural*, le Jurassique du Boulonnais est normalement incliné vers la mer, à peine gauchi par places et coupé simplement de failles verticales orientées Ouest Nord Ouest-Est Sud Est. Dans cet ensemble, la structure chevauchante, qui présente en direction un caractère discontinu, n'existe qu'au Gris-Nez, sur 1 km de long et au point le plus avancé de la côte; car on ne peut parler de chevauchement pour les accidents de détail qui affectent les paquets effondrés en coins le long des grandes failles verticales.

Si l'on entre dans le détail, on constate en outre que les fermetures périclinales sont toujours incomplètes; celle des Épaulards, par exemple, n'affecte que les couches plastiques du Kimméridgien supérieur, tandis que leur carapace rigide de grès de la Crêche n'est pas déformée.

La faille des Épaulards, orientée Ouest-Est, a une direction anormale, car toutes les failles considérées comme jurassiques ont une direction hercynienne, de même que les failles épicrotécées.

Enfin le grès de la Crêche, vu du sommet de la falaise de Floringzelle au moment des marées les plus basses, se présente sous l'aspect d'une dizaine d'amas de même importance, subcirculaires, bien individualisés, mais répartis sans ordre.

En somme, la structure en plan du Gris-Nez a un caractère assez désordonné.

2. *Du point de vue stratigraphique*, seuls les terrains existant actuellement à l'affleurement, au voisinage immédiat, interviennent dans la structure du Gris-Nez, à savoir : les argiles de Châtillon, le grès de la Crêche et la base des marnes du Portlandien moyen. Or, dans l'hypothèse d'un chevauchement antécrotécé, l'ensemble du Portlandien moyen, le Portlandien supérieur et le Purbeckien, d'une part; le Kimméridgien inférieur, d'autre part, auraient dû participer aussi à la déformation.

Ces anomalies disparaissent si l'on considère la structure particulière du Gris-Nez non plus comme le résultat d'un chevauchement, mais comme une structure faillée, avec coins effondrés et déformés, remaniée par des glissements de falaises.

Au Sud d'Audresselles on peut observer, en effet, depuis quelques années, une série de failles à faible rejet, perpendiculaires au rivage, limitant des paquets inclinés et même renversés, entre deux zones tabulaires distantes d'une centaine de mètres.

Par ailleurs, les faciès de destruction des falaises actuelles présentent des structures extrêmement variées qui sont le résultat du déplacement en masse de paquets cohérents, sur une assise qui se dérobe.

Suivant la nature des formations à l'affleurement et suivant les caractères du substratum de la falaise, on assiste, à partir de couches horizontales : à des tassements simples sur place (Audresselles); à des glissements par rotation avec pendage amont (Boulogne, Audresselles, Floringzelle); à des affaissements vers le vide avec pendage aval (Audresselles, Gris-Nez).

Ces déformations sont dues : soit à la mobilisation du substratum par défloculation, lorsqu'il s'agit d'un matériau marneux ou marno-sableux; soit à l'entraînement d'un substratum sableux par les eaux souterraines, ce qui produit un sous-cavage. Dans l'un et l'autre cas, les pulsations produites par les marées contribuent à intensifier le phénomène, par effet de boulance.

A ces déformations d'ensemble se superposent des gauchissements par tassement différentiel et par sous-cavage partiel, ainsi que des refoulements au contact des paquets voisins, d'où formation de pseudo-fermetures périclinales.

L'étude détaillée de tous les affleurements du Gris-Nez ⁽²⁾ montre que la structure actuelle pourrait être l'aboutissement d'un double processus : *effondrement* entre deux failles, avec coins à rejets différentiels, analogue aux accidents d'Audresselles, d'Épître et de Wimereux; remaniement récent par *glissement* en bordure du rivage. Ce dernier aspect aurait été particulièrement efficace en raison, d'une part, du parallélisme de la falaise et des failles d'effondrement; d'autre part, de l'encombrement du glaciaire Nord, protégé des courants côtiers qui assurent normalement, le long de la côte occidentale, l'évacuation des éboulis au fur et à mesure de leur formation.

L'ensemble du Jurassique boulonnais, notamment sa partie septentrionale, présenterait ainsi un style jurassien de plateau subhorizontal découpé par des fossés d'effondrement, qui seraient la répercussion sur une couverture stratifiée de failles inclinées du socle ⁽³⁾.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) P. PRUVOST, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, 28, n° 156, 1925, p. 167.

(2) B. LEROUX, *Diplôme Études supérieures*, Lille, juillet 1959.

(3) A. BONTE et J. GOGUEL, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (6), 1, 1951, p. 798.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Envasements et dévasements du littoral en Guyane française*. Note de MM. **BORIS CHOUBERT** et **MARC BOYÉ**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'un de nous a décrit en 1948 ⁽¹⁾ l'envasement contemporain sur les côtes de Guyane. Les vasières, rapidement fixées par la mangrove, progressaient d'Est en Ouest dans le sens du courant Sud-équatorial et de la dérive littorale due aux alisés. Des pointes à l'Est des estuaires, comme la Pointe Isère (embouchure de la Mana), gagnaient 100 à 200 m par an vers le Nord-Est, d'où un type particulier de capture d'une embouchure par une autre. L'exemple le plus récent est l'établissement d'un estuaire commun à l'Iracoubo et à la Counamama (1955). La comparaison des levés récents et des cartes du XIX^e siècle montrait un accroissement en largeur des Terres Basses de 10 à 15 km.

En 1953-1954, une mission d'étude ⁽²⁾ notait un envasement spectaculaire des abords de Cayenne et prouvait l'envahissement des estuaires de l'aval vers l'amont par des vases d'origine marine.

Or on assiste, surtout à partir de 1956, à un dévasement considérable. Déjà la comparaison des couvertures aériennes de 1945, 1950-1951 et 1955-1956 montre, pour l'ensemble du littoral, des reculs de 200 à 300 m par an depuis 10 ans, notamment au Nord-Est de Mana. L'érosion progresse également d'Est en Ouest. Aux abords de Cayenne, le zéro découvrant, porté sur la carte S.H.M. de 1956 ⁽³⁾, a reculé de 3 à 4 km vers le Sud. Depuis février 1958, sur une vasière témoin au Nord-Ouest du Montabo à Cayenne, des mesures montrent en 15 mois :

1^o un recul de l'ensemble de la vasière en face de l'anse de Chaton de 100 à 150 m. Selon deux photographies de mai 1956 et de mars 1959, les vitesses de recul de la mangrove sont de 90 à 160 m par an;

2^o une ablation en épaisseur de 1,60 à 1,80 m de la côte, dont 90 cm de février à mai 1958.

Tandis qu'en 1954 ⁽²⁾ la turbidité sur la rivière de Cayenne était plus élevée en flot qu'en jusant et rendait compte de l'envasement, en 1959 la tendance est inverse et l'amont de l'estuaire se dévase.

Tous les points de la côte ne sont pas également érodés. Toutefois une reconnaissance aérienne en octobre 1958, a prouvé que la tendance reste au dévasement depuis 1956, sur l'ensemble du littoral.

De tels dévasements ont eu lieu dans le passé. La tradition invoque comme cause les « raz-de-marée » : tempêtes par vent de Nord, épisodiques, brutales, pouvant arracher de grandes surfaces de mangrove. Elles ne sont nullement en cause dans le dévasement actuel. Celui-ci se produit par accumulation anormale d'eau à la côte et évacuation par contre-courants

TABLEAU CHRONOLOGIQUE.

(+, maximum envasement; —, maximum érosion.)

	1958-1959...	Dévasement rapide sur 15 mois (Boyé)
+ —	1956-1957...	Renversement de la tendance (Choubert)
	1953.....	<i>Envasement maximum à Cayenne</i> (SHM, 1956)
	1950-1951...	Id. à Pointe Behague (IGN, 1950-1951)
	1947-1948...	Début envasement Cay., Max. N. E. Mana [levé Lemièrè (*)]
—	1945-1946...	Minimum Cay. Max. Oyapock (SGI, 1945)
	1939.....	Mangrove arrachée, Kaw à Mahury (T. O.)
	1937.....	Début dévasement Cay. [levé Yayer, cf. (*)]
+ —	1935-1937...	Envasement maximum N. de Kourou (SGI, 1935)
	1934.....	Anse Rémire dévasée; Iracoubo : érosion (T. O.)
	1932-1933...	Progrès envasement N. de Cay. (Boyé)
	1929.....	Riv. Cay. zéro r. g. découvert plus à Est [levé Legrand (*)]
—	1925.....	Macouria à Kourou : plage de sable (T. O.)
	1919.....	Dévasement Cay. : raz-de-marée mal daté (cit. Lemièrè)
+ —	1914.....	<i>Envasement maximum Cay.</i> (T. O. et rapports)
	1912.....	N. de Kourou : mangrove; Sinnamary : érosion (Ann. Guyane)
—	1902.....	Prochain envasement selon Instr. Naut. (rap. Renard, 1911)
+ —	1886.....	Envasement à Cayenne (divers rapports)
—	1878.....	Fonds de BM de 3 m Cay. (rap. Renard)
+ —	1870-1871...	<i>Envasement max. Cay. : navires bloqués</i> (cit. Lemièrè)
	1866.....	Fonds de BM moyens Cay. (plan 2386, SHM)
—	1855.....	Entrée Cay. obstruée (rap. cit. Lemièrè)
+ —	1848.....	Fonds faibles Cay. (levé du Génie, cit. Renard)
	1844.....	Envasement max. Cay. [source non indiquée, cit. Millière (*)]
—	1829.....	Raz-de-marée qui érode (Kerhallet, AMC, 1841)
+ —	1824.....	Raz-de-marée qui envase (Noyer, AMC, 1824)
	1820.....	Fonds de 3 m Cay. diminuant (rap. Gressier, cit. Lemièrè)
	1816.....	Fonds de 4 m Cay. d'après d'Arod (cit. Yayer)
+ —	1804.....	Ferme menacée par mer, Sinnamary (lettre Arch. DG.)
	1795-1798...	Observ. en trois voyages, diverses rivières obstruées, <i>Envasement max. probable</i> [Relat. L. M. B. Armateur (*)]
—	1788.....	Érosion Kourou Sinnamary (Mem. Chapel, 1789, Arch. DG.)
	1787.....	Fonds de BM de 4,5 m de Cay. (rap. Fitz-Maurice, Arch. DG.)
+ —	1764.....	Id. d'après Dessinoy (cit. Yayer)
	1762.....	Kourou, Sinnamary dégagés, mais vase molle Counamama, Iracoubo et Cay. (carte Bellin et Rap. Préfontaine, Arch. DG.)
+ —	1755.....	1,4 m de BM Cay. (plan d'entrée du Port, cit. Yayer)
	1751.....	Fonds de 4 à 5 m de BM Cay. [cit. L.M.B. (*)]
4 demi-périodes	1700-1701...	<i>Envasement max. à Cayenne</i> (levé Renan, cit. Yayer)
3 demi-périodes		

- 1676..... Bombardement Fort-Orange, escadre d'Estrées mouillée par
3 demi-périodes sept brasses (d'après Leblond, cit. Ann. Guyane, 1912)
1648..... Ouragan signalé destructeur (? Ann. Guyane, 1912)

Abréviations. — Cay. : à Cayenne; r. g. : rive gauche; BM : basse-mer; SHM : Service Hydrographique de la Marine; SGI : carte Service Géographique Inini; IGN : couverture photographique aérienne Institut Géographique National; T. O. : témoignage oral; Ann. Guyane : Annuaire de la Guyane; Instr. Naut. : Instructions Nautiques; AMC : Annales Maritimes et Coloniales; Arch. DG : Arch. Départementales de la Guyane.

de profondeur (undertows) ⁽⁴⁾ lors des marées de vive-eau, surtout quand forcent les alizés d'Est.

En réalité envasements et dévasements se succèdent périodiquement. La périodicité est bien attestée de 1751 à nos jours : aux retards accidentels près, le cycle est de 22 ans, soit 11 ans d'envasement et 11 ans d'érosion. En outre, 2 à 3 fois par siècle il se produit un envasement maximum, comme en 1953, ce qui permet d'attendre l'événement tous les deux cycles environ.

Les causes de la périodicité ne sont pas clairement établies, mais on constate la convergence avec le cycle undécennal de l'activité solaire. Le maximum d'envasement de 1953 a coïncidé avec le dernier minimum solaire, tandis que l'érosion a repris au printemps de 1956. Or le 23 février 1956, une exceptionnelle éruption solaire ⁽⁵⁾ ouvrait brusquement une nouvelle période de maximum du cycle. De plus l'érosion des vasières a gagné en intensité dans les derniers mois de 1957, année marquée ⁽⁶⁾ par un record d'activité solaire exprimé par un nombre relatif de Wolf moyen annuel de 190, 2 jamais enregistré. Par ailleurs, il a été établi statistiquement ⁽⁷⁾ que l'ensemble des taches solaires subit une oscillation en latitude héliographique dont la période se trouve être de 22 ans et l'on sait que la polarité des taches s'inverse à chaque changement de cycle undécennal, ce qui n'est peut-être pas sans rapport avec le changement de tendance observé tous les 11 ans dans l'équilibre sédimentologique sur les côtes de Guyane.

Autant que les documents météorologiques disponibles permettent de le supposer la cause astronomique ne serait pas directe, mais influencerait, avec un retard de 3 ans en moyenne, sur la pluviosité alternativement déficitaire et excédentaire du plateau des Guyanes et de la partie du bassin Amazonien située dans la zone de balancement du front intertropical.

(1) B. CHOUBERT, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1108.

(2) Laboratoire Central d'Hydraulique de France, Mission en Guyane 1953-1954, chap. Sédimentologie par R. L. LAFOND (*inédit*).

(3) Service Hydrographique de la Marine, édit. 1956 (levé Millière).

(4) A. RIVIÈRE, *Colloque de Sédimentologie*, Nice-Marseille, mai 1956.

(5) DANJON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2061.

(6) G. R. F. in *l'Astronomie*, mars 1958.

(7) RICHARDSON et SCHWARSCHILD, *Colloque de Physique solaire*, Rome, septembre 1952.

(8) G. LEMIERRE, *Rech. Hydrog. Régime des Côtes*, 28, n° 1020, 1949 (rap. Yayer cité).

(9) Édité chez Prudhomme, Paris, 1798 (Archives Départementales, Guyane).

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la présence de gondites en Guyane française.*

Note (*) de MM. FELICE C. JAFFÉ et GERRIT C. BROUWER, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'existence de gondites (quartzites à spessartine), décrites pour la première fois aux Indes ⁽¹⁾, a été signalée à plusieurs reprises dans le bouclier précambrien guyanais, tant en Guyane anglaise qu'au Surinam. Cependant, la position stratigraphique de ces roches est généralement restée indéterminée ou prête parfois à confusion. L'un de nous (F. J.) vient de découvrir la première zone gonditique en Guyane française. Son étude détaillée, dont nous exposons ici les résultats préliminaires, fournit des renseignements nouveaux sur ce mode de gisement.

Rappelons brièvement que grâce aux travaux de B. Choubert ⁽²⁾, ⁽³⁾, on peut subdiviser le Précambrien de la Guyane française dans les trois grandes séries suivantes : Paramaca (Précambrien inférieur), Bonidoro et Orapu (Précambrien supérieur). Il est d'ailleurs possible d'établir une corrélation de ces séries avec celles définies d'une façon moins parlante au Surinam.

A cheval sur le fleuve Maroni, dans la région des sauts d'Ampouman, s'étend une zone étroite et allongée appartenant à la série de Paramaca. Cette zone forme un massif allongé entre le Maroni et la région granitique d'Espérance. La direction des couches est sensiblement Est-Ouest aux abords du fleuve; elle devient progressivement Sud Ouest-Nord Est en allant vers le fleuve Mana. Le relief est accusé et semble former une série monoclinale, avec un pendage assez fort vers le Nord et vers le Nord-Ouest.

Dans cette bande de Paramaca, deux affleurements de gondite nous étaient connus du Surinam, et l'un de nous (F. J.) a trouvé jusqu'à présent quatre nouveaux affleurements de ces roches sur territoire français. La longueur totale connue de la zone gonditique est d'environ 29 km, dont 24 se trouvent en Guyane française et 5 au Surinam. Les gondites se présentent sous forme d'une suite discontinue de lentilles très étirées, d'une épaisseur maximale d'une dizaine de mètres. En couches de couleur gris-noir, ces roches affectent généralement une texture si fine que la spessartine n'est pas reconnaissable à la loupe.

Sur le Maroni, on connaît une gondite plus grossière, dans laquelle les grenats atteignent 2 mm de diamètre. La composition de ces grenats, dans un diagramme ternaire, est la suivante : spessartine, 57 %; almandin, 33 % et pyrope, 10 % ⁽⁴⁾.

Dans la région d'Ampouman, le sommet du Paramaca est formé par une série de roches sédimentaires épi-métamorphiques, constituée par des quartzites gris plus ou moins graphiteux, des schistes à graphite et des schistes à chloritoïde. Au-dessous de ce complexe, on trouve une épaisse

formation d'amphibolites, souvent massives et grenues. Les amphibolites sont toujours quartzifères et très pauvres en éléments calco-sodiques. Les gondites se situent entre la série sédimentaire épi-métamorphique et les amphibolites : on peut donc les attribuer stratigraphiquement au Paramaca supérieur. Celui-ci est recouvert directement par le conglomérat de base de la série de Bonidoro. Il sera d'ailleurs intéressant de comparer cette position stratigraphique bien établie avec celle moins connue des autres gondites dans le bouclier guyanais.

Des doutes peuvent subsister quant à la genèse des minéraux de manganèse transformés en spessartine au cours du métamorphisme qui affecte le Précambrien guyanais. Pour le moment, leur association frappante avec les amphibolites nous permet de formuler une hypothèse de travail, que nous nous proposons de vérifier au cours des études que nous sommes en train de poursuivre en étroite collaboration avec nos collègues du Surinam. On peut admettre provisoirement que les amphibolites soient le produit du métamorphisme de roches volcaniques basiques effusives et pyroclastiques. Dans ce cas, nous serions en présence du type métamorphique des gisements de manganèse associés aux roches volcaniques basiques, tant syngénétiquement que par des phénomènes plus nuancés d'apo- à télé-magmatisme (exhalations sous-marines) ⁽²⁾. D'autre part, la proximité de gondites et de roches riches en graphite pourrait éventuellement faire penser à une origine sédimentaire du manganèse.

(*) Séance du 29 juin 1959.

⁽¹⁾ L. L. FERMOR, *Geol. Surv. Ind. Mem.*, 37, 1959.

⁽²⁾ B. CHOUBERT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1664.

⁽³⁾ B. CHOUBERT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1900.

⁽⁴⁾ Détermination de H. W. Jaffe, Union Carbide Ore Company, New York.

⁽⁵⁾ TH. GEIGER, *Beitr. z. Geologie der Schweiz*, Geotech. Ser., Lieferg., 27, Berne, 1948.

MYCOLOGIE. — *Un Champignon ascomycète inédit, type d'une nouvelle famille de position systématique critique.* Note (*) de MM. LOUIS FAUREL et GEORGES SCHOTTER, présentée par M. Roger Heim.

Poursuivi méthodiquement durant plusieurs mois, l'examen journalier de déjections animales de nature et d'origines variées, placées en atmosphère humide, nous a permis d'observer une microflore fongique abondante, comportant un pourcentage important d'espèces nouvelles. La plus remarquable de celles-ci s'est développée sur des crottes de gazelle récoltées à Koudou, dans l'Emi Koussi (Tibesti), par P. Quézel. Nous proposons pour elle le nom de *Chadefaudiella Quezelii*, nov. gen., nov. sp. ⁽¹⁾.



Chadefaudiella Quezelii n. g., n. sp. — 1 (à gauche) : aspect général, $\times 40$ environ; 2 (au centre) : coupe longitudinale (le pied est anormalement contracté vers la base), $\times 50$ environ; 3 (à droite) : coupe d'un jeune périthèce (les flèches indiquent deux asques encore visibles), $\times 200$ environ.

Le Champignon apparaît tout d'abord sous forme de minuscules corps sphériques noirs, immergés dans le substratum, dont ils se dégagent progressivement. Devenus presque superficiels, leur éclatement apical irrégulier met alors à nu la partie fertile, qui se trouve bientôt surélevée par le développement d'un pied cylindrique. A maturité, les fructifications ont une taille de 0,5 à 1 mm, et présentent trois parties bien distinctes (*fig. 1*) : une enveloppe périodiale basale, noire et coriace; un pied translucide, de texture lâchement celluleuse et devenant creux avec l'âge, extérieurement jaune clair, avec des linéoles brunâtres; une tête fructifère constituée d'une glébe, entourée d'une sorte de corbeille de soies longitudinales brunes. Ces soies sont grossièrement parallèles, mais anastomosées vers le haut en un réticulum incomplet. La glébe elle-même est constituée d'une multitude de spores oblongues-fusoïdes, très petites, cette masse sporale étant traversée par des filaments brun foncé, épais et indurés, qui constituent un véritable capillitium (*fig. 2*).

En raison de sa singulière morphologie et de l'absence d'asques ou de basides dans les fructifications adultes, il nous a longtemps été impossible d'attribuer à ce Cryptogame une position systématique, même approxi-

mative. C'est l'étude d'ascocarpes très jeunes qui nous a, en définitive, fourni les caractères décisifs.

L'ébauche de l'ascocarpe, encore close, est entourée d'une paroi plectenchymateuse, véritable péridium composé de deux couches intimement soudées entre elles : un exopéridium épais, à plusieurs couches d'hyphes morts, à parois épaissies et brunies; un endopéridium mince, à hyphes vivants et clairs, disposés sur une ou deux couches seulement (*fig. 3*). Dans la partie basale un peu aplatie du périthèce, se distingue une zone hyméniale ascogène, d'où naissent des asques nombreux, sphériques ou ovoïdes, octosporés, qui diffluent rapidement, d'où l'impossibilité d'en trouver trace chez les spécimens âgés. La zone hyméniale se transforme donc très tôt en une masse sporale, traversée par les filaments du capillitium qui, aux stades précoces, ne sont pas encore bruns, et montrent nettement leur origine à partir des cellules de l'endopéridium.

Le passage au champignon adulte est aisé à suivre : la zone hyméniale fonctionne, dans le périthèce clos, jusqu'à constitution à peu près totale de la future glébe, puis cesse son activité; à ce moment le péridium se rompt distalement, et simultanément débute la croissance du pied, probablement par prolifération et allongement des cellules de la zone sous-hyméniale; cette croissance, extrêmement rapide, soulève la partie fructifère et l'amène nettement au-dessus du péridium devenu basal.

Tous ces caractères font du *Chadefaudiella Quezelii* un Champignon aberrant, tirant de cela même son originalité et son grand intérêt pour la phylogénie des Ascomycètes. S'il a, en effet, d'étroites affinités avec les Ascomycètes angiocarpes de type plectascé, par la forme des spores et des asques et l'évanescence rapide de ces dernières, il en diffère beaucoup par l'existence d'une zone hyméniale définie. Par ailleurs, son capillitium le sépare, à notre connaissance, de tous les autres Ascomycètes. Enfin, sa morphologie complexe rappelle curieusement celle de certains Gastéromycètes, notamment les Tylostomacées, par le péridium double, le pied se développant après la constitution d'une glébe, et le type uniforme et à capillitium épais de cette glébe. Impossible à placer dans une des familles actuellement reconnues chez les Ascomycètes, le *Chadefaudiella Quezelii* doit être considéré comme le type d'une famille nouvelle, celle des Chadefaudiellacées, que nous rattachons provisoirement aux Plectascales, au voisinage des Onygénacées et des Trichocomacées.

Sa découverte confirme l'hétérogénéité bien connue du groupe des Plectascales, d'origine polyphylétique tout comme les Gastérales. Elle prouve en outre l'existence, chez les Ascomycètes, d'une ligne évolutive analogue à celle qui, chez les Basidiomycètes, a donné naissance aux Gastéromycètes. Comme en certains de ces derniers, on peut voir en *Chadefaudiella Quezelii* l'aboutissement d'un double courant évolutif : l'un progressif, ayant entraîné la complication du péridium et des parties stériles de la glébe, et donné ainsi une structure morphologique compliquée;

l'autre régressif, ayant porté sur l'appareil fructifère, avec réalisation de l'angiocarpie et dégradation de la surface hyméniale, transformée en glébe.

Ces considérations sommaires seront reprises et développées ultérieurement, dès que les essais de culture actuellement en cours nous auront donné des résultats positifs, ou dès que du matériel nouveau nous sera parvenu du Tibesti.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(¹) Nous dédions à MM. M. Chadeaud, de Paris, et Quézel, d'Alger, ce Champignon dont voici la diagnose :

Chadeaudiella nov. gen. — *Perithecium* (*peridium*) *ad stipitis basim persistens ac sicut volvam coriaceam efformans; pars fertilis (gleba) a stipite cylindraceo lata, setis bruneis ac subparallelis cincta. Asci haud persistentes, subsphaerici; sporæ, simplices, decolores; gleba cum capillitio filamentis crassis ac atrobruneis efformato.*

Chadeaudiella Quezelii n. sp. — *Fungus 500-1500 µ altus : perithecium (peridium) primum globosum, dein cupulatum, 250 µ diam.; stipes flavidus, cylindraceus, longitudinaliter fusco striatus, 150 µ diam.; pars fertilis (gleba) fusco cinerascens, cum setis atrobruneis, 150 µ crassa. Asci octospori, 5-6 µ diam.; sporæ fusoidæ, 4 × 1 µ. Capillitium filamentis crassis ac nigrescentibus efformatum, 5 µ diam.*

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *La structure solénostélisque des bourgeons adventifs d'Asplenium dimorphum var. bulbiferum Forst. et sa signification morphogénétique.* Note de M. **GEORGES PENON**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La présence *constante* d'une solénostèle à la base des bourgeons adventifs, immédiatement suivie d'une dictyostèle habituellement distélisque, est un argument anatomique pour préciser le nombre et le sens d'enroulement de deux hélices foliaires formées sur ces bourgeons.

1. *Choix du matériel et techniques d'étude.* — On connaît cette espèce arborescente qui a la propriété de développer des bourgeons adventifs sur la face *ventrale* des limbes foliaires (*fig. 1*) synchroniquement avec les sores (so) qui se développent chaque année, en janvier, sur la face *dorsale*.

2. *Observations histologiques.* — Si l'observation porte sur la section longitudinale axiale d'un bourgeon très jeune et dont les tissus conducteurs sont encore en totalité à l'état procambial (*fig. 1* et *2*), on remarque la présence, juste au-dessous de la cellule apicale (a, *fig. 2*) d'un massif de cellules de forme aplatie, à noyau très chromophile (mm); ces cellules sont manifestement à l'origine des cellules parenchymateuses (me), disposées axialement au-dessous des premières.

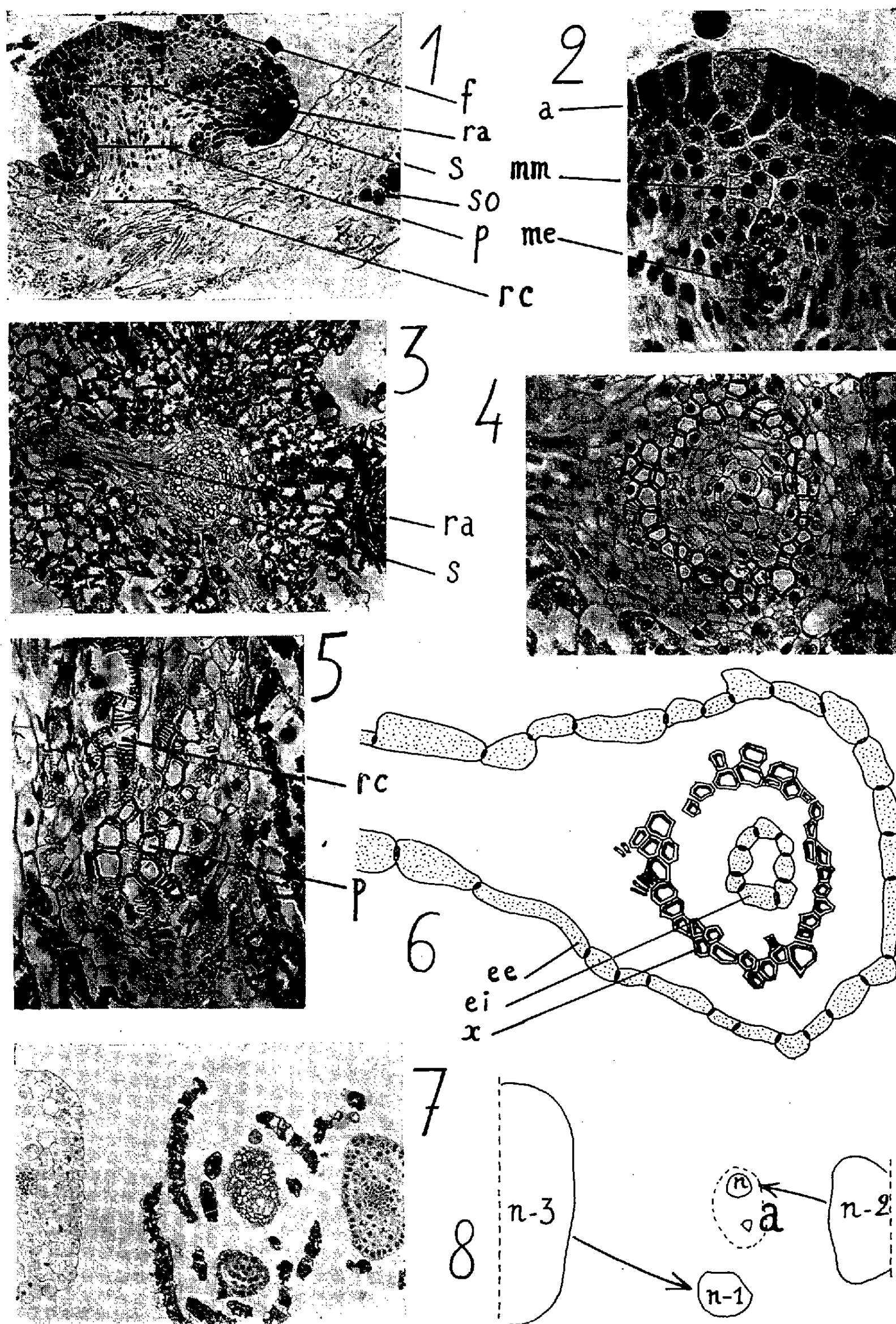
Par analogie avec les structures élucidées dans les points végétatifs des Phanérogames, on peut appeler « méristème médullaire » le massif (mm), et « moelle » l'ensemble parenchymateux sous-jacent (me).

Cette moelle est entourée d'un massif procambial en forme de cylindre creux, bien visible au niveau (s), dans la figure 1. Au-dessous de (s), la moelle n'est pas figurée. Le cylindre procambial ne forme qu'un cordon axial, observable au niveau (p), auquel se raccordent les tissus conducteurs de la racine gemmaire (ra). Au-dessous de (p), au niveau (rc), quelques trachéides orientées axialement se juxtaposent à celles de la nervure du limbe qui supporte le bourgeon.

Au total, on a affaire à une succession de structures qu'il s'agit maintenant de définir.

Des sections transversales pratiquées dans un échantillon plus âgé font apercevoir (*fig. 3* à *6*), au niveau correspondant à (s) de la figure 1, une *solénostèle* typique, avec un endoderme externe (ee), un endoderme interne (ei), concentriques à un anneau de xylème.

Entre le xylème et les deux endodermes s'intercalent deux massifs concentriques d'un parenchyme général, aux cellules entremêlées d'un petit nombre de tubes criblés plus ou moins épars. On remarquera que l'endoderme externe paraît interrompu sur la coupe transversale, car il enveloppe les tissus de la stèle radiculaire (ra), laquelle se détache précisément de la stèle caulinaire, au niveau même où la stèle amphiphloïque est figurée. Par ailleurs, à un niveau *quelconque*, compris entre (p) et (rc)



Asplenium dimorphum var. *bulbiferum*.

- Fig. 1. — Section longitudinale axiale d'un bourgeon adventif; f, ébauche foliaire; ra, ébauche de racine gemmaire; s, niveau de la solénostèle; p, niveau de la protostèle; rc, niveau de raccordement de la protostèle du bourgeon adventif avec la vascularisation de la feuille; so, sore voisin du bourgeon (hématoxyline-éosine).
- Fig. 2. — Détails de la figure, pour la région voisine de l'apex; a, cellule apicale; mm, méristème médullaire; me, moelle.
- Fig. 3. — Section transversale d'un autre échantillon, au niveau de la solénostèle (s); ra, racine gemmaire, dont on remarquera qu'elle n'entame pas la solénostèle (hématoxyline, safranine, bleu de méthyle).
- Fig. 4. — Détails de la figure 3.
- Fig. 5. — Section transversale du même échantillon, à un niveau de la figure 1 situé entre (p) et (rc).
- Fig. 6. — Explication de la figure 4 : ee, endoderme externe; ei, endoderme interne; x, xylème.
- Fig. 7. — Section transversale du même échantillon, au niveau de l'apicale.
- Fig. 8. — Explication de la figure 7 (légende dans le texte) : on a représenté par deux flèches les deux hélices foliaires dextres.

de la figure 1, on constate (*fig. 5*) l'absence d'endoderme interne et le rassemblement de l'anneau de xylème en un massif homogène (p) de trachéides, qui sont juxtaposées aux trachéides (rc) de raccordement avec la nervure du limbe-support.

3. *Signification morphogénétique de ces structures.* — L'existence d'une solénostèle constitue une particularité anatomique qui semble étroitement liée à l'apparition des premières racines du bourgeon adventif. Sans nous prononcer sur la question de savoir si les premières racines *se développent indépendamment* des premières feuilles, il demeure que l'apparition de la solénostèle est *antérieure* à l'apparition des premières feuilles.

En outre, la solénostèle est de nature à fournir une indication pour localiser, sur le rhizome en cours de formation, les hélices foliaires, dont nous avons déjà, pour les Filicinées, suggéré la haute probabilité qu'elles existent ⁽¹⁾. En effet, la solénostèle a ici une présence toujours éphémère et se résoud rapidement en une dictyostèle *distélique*, conjointement à l'apparition des premières feuilles. La distélie se maintient jusqu'au sommet : sur une section passant par la cellule apicale (a, *fig. 8*), on aperçoit que les quatre seules feuilles formées sont nettement tétrastiques. D'autre part, l'ordre de leur apparition est facile à déterminer, soit

$$n - 3, \quad n - 2, \quad n - 1, \quad n \quad (\text{fig. 8}).$$

Il n'est pas moins évident qu'il ne peut pas y avoir *plus de deux* hélices foliaires, puisque la dictyostèle est demeurée distélique. Mais devra-t-on hésiter entre deux hélices sénestres et deux hélices dextres ? Ici l'indétermination semble levée, car si l'on optait pour deux hélices sénestres (*fig. 8*), il faudrait admettre que la feuille (*n*) soit apparue *avant* la feuille (*n - 1*), ce qui n'est pas incompatible avec l'autonomie des centres générateurs de feuilles, mais est contredit par la distélie.

La présence de la solénostèle, caractéristique d'un stade *antérieur* à l'apparition des premières feuilles, nous a donc permis de préciser l'instant où les centres générateurs de feuilles ont commencé de fonctionner, et aussi de déterminer, parmi les deux systèmes de deux parastiques visibles tout au long du jeune rhizome, celui de ces deux systèmes qui correspond aux deux hélices foliaires réellement formées.

⁽¹⁾ *Rev. Gén. Bot.*, 58, 1951, p. 631.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la germination in vitro de l'Orobanche du Lierre* (Orobanche Hederæ Duby). Note (*) de M. GUY PRIVAT, transmise par M. Louis Emberger.

Les conditions germinatives des graines d'*Orobanche Hederæ* Duby sont définies. Les différences observées dans la germination de certaines espèces d'Orobanches, suggèrent l'existence de divers degrés de parasitisme chez ces plantes. Certaines semblent avoir conservé, comme les plantes autotrophes, la possibilité de germer d'elles-mêmes sans stimulation extérieure.

La germination *in vitro* des graines des plantes parasites pose des problèmes sur lesquels se sont penchés depuis longtemps de nombreux chercheurs. Leurs résultats diffèrent sensiblement et peuvent paraître parfois contradictoires; souvent les conditions de récolte, l'état de maturité, la conservation des graines ne sont pas précisés, et l'expérimentation porte sur des espèces, qui, bien qu'appartenant à la même famille, exigent certainement des conditions expérimentales très particulières.

Axés depuis quelques années sur l'étude d'*Orobanche Hederæ* Duby, parasite du Lierre, nous rapportons ici l'ensemble de nos observations sur la germination au laboratoire des graines de cette espèce.

La période de récolte la plus favorable des graines se situe entre mai et juillet, dès le début du brunissement de l'Orobanche, au moment où la capsule commence à s'ouvrir. Les graines récoltées après le mois de septembre, sur des individus ayant été soumis aux fortes chaleurs de l'été, ne germent que très difficilement, ou même pas du tout.

Les graines une fois récoltées, sont mises dans des récipients en verre obturés par un tampon de coton, et conservées dans une chambre froide à une température de $+4^{\circ}$. De cette façon, nous n'avons jamais observé de germinations plus nombreuses plutôt à une saison qu'à une autre, le pourcentage des germinations étant, par exemple, aussi élevé au mois de septembre qu'au mois de janvier ou de mai.

D'autre part, dans ces conditions expérimentales, le pouvoir germinatif se conserve égal à lui-même, et il n'apparaît aucune différence significative entre les graines mises en germination l'année même de la récolte et celles récoltées un, deux ou même cinq ans auparavant.

La plupart de nos essais de germination furent effectués sur du papier filtre humide placé sur une nappe de coton dans une boîte de Petri. Des graines de Lierre sont d'abord mises à germer, puis des graines d'*O. Hederæ* Duby éparpillées et les boîtes maintenues en lumière diffuse à une température de 19 à 22° . Des variations quotidiennes de température de 6 à 8° augmenteraient le taux germinatif [Racovitza ⁽¹⁾]. Dans notre expérimentation, aucune germination n'a lieu à des températures supérieures à 25° .

Une dizaine de jours après, au niveau de l'assise pilifère de la jeune racine de Lierre, les graines d'Orobanche germent, et la stimulation par

le Lierre se fait sentir jusqu'à une distance maximale de 16 mm des poils. L'intensité de cette action est remarquable, car les distances maximales de l'action stimulante des sécrétions radiculaires observées par d'autres auteurs, sont de 5 mm pour les graines de *Phelypæa ramosa* C. A. Mey. avec les racines de *Carum ajowan* Benth. et Hook. [Racovitza ⁽²⁾] et de 8 à 10 mm pour les graines d'*O. speciosa* DC. soumises à la stimulation des radicules d'un grand nombre d'espèces [Chabrolin ⁽³⁾].

Nous avons observé que les jeunes racines de Lierre, pouvant d'ailleurs induire la germination des graines d'*O. minor* Sutt., d'*O. Rapum* Thuill. avec presque autant d'intensité que celles d'*O. Hederæ* Duby, stimulent faiblement *O. loricata* Reich., et sont sans action sur les graines de *Phelypæa arenaria* Walp.. D'autre part, *O. Hederæ* Duby peut germer au contact d'autres plantes, telles que le Lin, le Pois ou le Pois-chiche.

Certaines espèces d'Orobanches paraissent d'ailleurs très souples du point de vue stimulation : ainsi *O. speciosa* DC. et *O. minor* Sutt. peuvent germer sous l'influence d'un nombre très élevé d'espèces (près de 75 d'après Chabrolin). D'autres, au contraire, ne répondent qu'à des conditions assez étroites : *O. cumana* Wallr. n'est sensible qu'à la sécrétion radiculaire du Tournesol et faiblement à celle du Lin [Krenner ⁽⁴⁾]. Racovitza de son côté indique que les sécrétions radiculaires de *Carum ajowan* Benth. et Hook., qui stimulent la germination des graines de *Phelypæa ramosa* C. A. Mey. sont sans effet sur les graines d'*O. cumana* Wallr. et sur celles d'*O. brassicæ* Novopokrovsky.

Ces différences spécifiques dans le comportement des graines d'Orobanches vis-à-vis des sécrétions radiculaires des plantes hôtes, se retrouvent aussi dans les recherches que nous avons effectuées pour obtenir la germination de l'Orobanche du Lierre avec des substances définies et dans des conditions déterminées.

En 1953, Izard et Hittier ⁽⁵⁾ ont obtenu pour la première fois la germination d'une Orobanche (*Phelypæa ramosa* C. A. Mey.) à l'aide de substances chimiques définies : la nicotamide et la pyridoxine, puis, en 1954, des sels de magnésium ⁽⁶⁾.

Dans la même période nous avons essayé, de notre côté, sur les graines de l'Orobanche du Lierre l'action d'un très grand nombre de substances à diverses concentrations : extrait de levure, extrait de terre de Lierre; divers sucres : glucose, saccharose, fructose, xylose; des vitamines : thiamine, riboflavine, nicotamide, pyridoxine, acide ascorbique, acide folique, biotine, pentothénate de calcium; des hétéroauxines : acides indole-acétique et naphthalène-acétique; des acides organiques : acides citrique, fumarique, succinique; des corps tensioactifs : saponine, ammoniums quaternaires; des sels minéraux : nitrates de potassium et d'ammonium, sulfate et carbonate de magnésium; des solutions minérales de Knop et de Heller. Aucun de ces produits ne nous a donné de résultat.

Les substances oxydantes, telles que l'hypochlorite de calcium ou l'eau oxygénée, capables de provoquer la germination des graines de Vanille dont la taille et la biologie se rapprochent de celles de l'Orobanche, n'ont eu aucune action. Nous pensions venir à bout d'une dormance tégumentaire possible, par prétrempage des graines dans l'alcool ou l'acide sulfurique, mais n'avons eu aucun succès. Des solutions tampons ont été aussi essayées (pH variant de 1,1 à 6,8), sans qu'on ait observé de germinations.

Izard, en 1957 ⁽¹⁾, signale qu'un certain nombre de graines de l'Orobanche du Tabac (*Phelypæa ramosa* C. A. Mey.) sont « susceptibles de germer spontanément sur eau pure avec des conditions de culture assez strictes ». En 1958, Krenner publie ses résultats sur la germination de l'Orobanche du Tournesol (*O. cumana* Wallr.) et indique que les graines de cette espèce, récoltées la même année que la mise en germination, germent en nombre important dans de l'eau distillée faiblement acide; les graines récoltées l'année précédente n'ont leur germination induite que par les racicules de la plante hôte.

Parmi le nombre considérable de conditions étudiées, nous avons, dans un seul cas, en novembre 1958, observé un très faible pourcentage de germinations avec des graines d'*O. Hederæ* Duby, âgées de deux ans, cultivées en goutte pendante à la température de 19°; dans une solution minérale de biocatalyseurs de Heller. Mais, par la suite, nous n'avons pu, en nous mettant exactement dans les mêmes conditions, et avec des graines en parfait état de maturité, renouveler cette expérience.

Devant ces résultats, on peut penser qu'il existe entre les diverses espèces d'Orobanches différents degrés de parasitisme. Certaines posséderaient, comme les plantes autotrophes, la possibilité de germer sans stimulation extérieure. D'autres en auraient absolument besoin. Une troisième catégorie, aurait perdu ce pouvoir, mais certaines variétés pourraient, vraisemblablement par quelque mutation, retrouver leur autonomie primitive et germer ainsi par leurs propres moyens.

Les graines de certaines espèces, telles que *Phelypæa ramosa* C. A. Mey. et *O. speciosa* DC., répondent à des stimulants variés et possèdent donc une certaine souplesse biologique. Elles parasitent d'ailleurs un nombre considérable d'espèces, alors qu'*O. Hederæ* Duby attaque presque uniquement le Lierre et fait ainsi exception parmi les autres Orobanches. Cette dernière espèce semble avoir des conditions germinatives assez strictes.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) A. RACOVITZA, *J. d'Agric. trop. et de Bot. appl.*, 6, nos 1-2-3, 1959, p. 111-114.

(2) A. RACOVITZA, *J. d'Agric. trop. et de Bot. appl.*, 5, nos 6-7, 1958, p. 490-496.

(3) CH. CHABROLIN, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1794.

(4) J. A. KRENNER, *Acta bot. Acad. Sc. Hungar.*, 4, nos 1-2, 1958, p. 113-144.

(5) C. IZARD et H. HITTIER, *Ann. Inst. Expér. Tabac Bergerac*, 1, n° 4, 1953, p. 47-56.

(6) C. IZARD et H. HITTIER, *Ann. Inst. Expér. Tabac Bergerac*, 2, n° 1, 1954, p. 9-13.

(7) C. IZARD, *Bull. Soc. Fr. Phys. Végétale*, 3, n° 3, 1957, p. 92.

ZOOLOGIE. — *Un caractère méconnu des Gekkonoidea (Reptiles). Importance de l'écaillure caudale dans l'étude de leur spéciation et de leur phylogénie.*
Note (*) de M. **GEORGES PASTEUR**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les écailles médio-ventrales de la queue des Gekkonoïdes forment souvent une série périodique : deux types d'écailles alternent régulièrement. La super-famille va se trouver grossie par la scission, sur la base de ce nouveau caractère, d'un certain nombre de ses espèces. On prévoit que l'étude comparée de l'écaillure caudale aidera à reconstituer la phylogénèse de ses représentants actuels.

La classification du vaste ensemble des geckos — le plus touffu des grands groupes de Sauriens — n'a cessé de faire l'objet de controverses jusqu'à une date récente. Il a fallu attendre la parution de l'étude d'Underwood en 1954 ⁽¹⁾ pour que nous ayons enfin une notion précise, basée sur la structure de l'œil et de ses annexes, des principaux phylums qui se sont individualisés au sein de la super-famille. Malgré des erreurs certaines dans la place attribuée à quelques genres, la classification d'Underwood, naturelle, doit être considérée comme définitive dans ses grandes lignes.

Mais, à l'intérieur de bien des genres de Gekkonoïdes, une confusion plus ou moins grande règne encore, quoique fréquemment insoupçonnée jusqu'à présent. L'examen de plus d'un millier de spécimens se rattachant à une soixantaine de genres, et l'étude directe ou bibliographique de quelque 250 espèces monotypiques et sous-espèces, ont révélé qu'un caractère constamment méconnu est en fait souvent capital pour leur classification : la périodicité fréquente des écailles médio-ventrales de la queue originelle. Ce caractère surprenant se manifeste habituellement de la manière suivante : une écaille médio-ventrale bordée par deux écailles de chaque côté (normalement plus petites) alterne avec une, deux ou trois écailles qui ne sont bordées que par une seule. Le plus souvent, les écailles bibordées sont plus grandes que les écailles unibordées. Nombreuses sont d'ailleurs les variantes non seulement dans la taille de ces écailles, mais dans leur forme, dans leur degré d'imbrication; parfois, elles sont subdivisées. C'est l'alternance écaille bibordée-écaille(s) unibordée(s), constante, qui est la caractéristique fondamentale de la périodicité.

Quand, chez un Gecko dont les écailles caudales médio-ventrales forment une série périodique, la queue est verticillée, on s'aperçoit que, dans chaque verticille, l'écaille bibordée est l'écaille distale; la première paire des écailles plus petites qui la bordent fait partie du même verticille, tandis que la seconde paire appartient à la rangée proximale des écailles du verticille suivant.

La grande importance de l'écaillure ventrale de la queue des geckos réside dans le fait qu'elle est *spécifique*. Dans le cas, en particulier, des espèces qui possèdent une série périodique régulière d'écailles sous la queue, le nombre des écailles unibordées entre deux écailles bibordées

est constant; jamais il ne subit de différenciation subs spécifique au sein des espèces polytypiques. De même, si des écailles médio-ventrales sont divisées en deux par un sillon longitudinal, ce sera toujours les mêmes dans chaque « période » chez tous les représentants de l'espèce.

Si le faciès de l'écaillure ventrale est hétérogène sur une même queue (parties périodiques et apériodiques, ou/et parties de périodicité différente), on retrouvera des dissemblances comparables sur la queue des autres représentants de l'espèce intéressée.

L'analyse intégrale de l'écaillure caudale de toutes les espèces de Gekkonoides rendra-t-elle service pour la compréhension des relations phylétiques à l'intérieur de la super-famille ? A l'échelle de ses subdivisions supérieures, c'est probable. A l'échelle des genres, pas toujours semble-t-il.

La sous-famille des Diplodactylinés, dont j'ai pu examiner tous les genres et beaucoup d'espèces, est aujourd'hui découpée en populations relictées. Or, dans la population d'Océanie, la périodicité médio-ventrale est l'exception; chez les populations afro-asiatiques, elle apparaît dans un bon nombre de cas, mais s'y montre souvent irrégulière; chez la population américaine enfin, la périodicité est générale, et, je crois, toujours régulière : il n'y a pas là l'effet d'un hasard. Absente chez tous les Eublepharidés que je connais, très fréquente chez les Sphærodactylidés, la périodicité caudale est très inégalement développée dans les différents genres de Gekkonidés, et de telle sorte que, dans certains des phylums dont tous les représentants ne la possèdent pas, ce peut être indifféremment les plus évolués ou les moins évolués qui la présentent! On a pour l'instant l'impression d'un caractère latent dans le génome des Gekkonidés, et qui se manifeste de temps à autre au cours de l'évolution, au mépris de toute orthogénèse. Le même défaut troublant d'orthogénèse semble se révéler quand l'examen porte sur les modalités de la périodicité, sur la présence ou l'absence de verticilles, etc.

Résultat plus tangible de la mise en évidence de leur périodicité caudale, maintes formes de Geckos changeront de statut; d'autres, faiblement définies, pourront être confirmées. Underwood a dû scinder des genres d'après l'anatomie de l'œil. On est maintenant amené à scinder des espèces d'après l'écaillure caudale ⁽²⁾.

Impressionné par la faillite des Reptiles à la fin du Secondaire, on a coutume de se les représenter comme occupant de nos jours, au moins quant au nombre, une place de second ordre parmi les Amniotes récents. Cette conception s'avère exagérée. Aujourd'hui, la découverte d'un nouvel Oiseau est exceptionnelle, celle d'un nouveau Mammifère devient rare. Au contraire, la faune reptilienne actuelle est enrichie chaque année de nombreuses espèces et même de genres nouveaux. Nul doute que le caractère qui vient d'être révélé dans ces lignes, en amenant à augmenter le nombre des espèces de la plus grosse super-famille des Sauriens, ne contribue pour une part sensible à cet enrichissement.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) *Proc. Zool. Soc. London*, 124, n° 3, 1954, p. 469-492. Surtout en synthétisant les résultats de ce premier travail d'Underwood, ceux de McDowell et Bogert (*Bull. Amer. Mus. Nat. Hist.*, 105, n° 1, 1954, p. 1-142; avec confirmation d'Underwood, *Copeia*, 1,

1957, p. 20-30), et ceux d'Hoffstetter (p. 606-662 in J. PIVETEAU, *Traité de Paléontologie*, 5, 1955), on peut établir la classification des Geckos et formes affines comme suit :

Sous-ordre *Ascalabota* :

Infra-ordre I : *Gekkota*.

Super-famille *Ardeosauroidæ*.

Famille *Ardeosauridæ* †.

Super-famille *Gekkonoidea*.

Famille *Eublepharidæ*.

Famille *Sphærodactylidæ*.

Famille *Gekkonidæ*.

Sous-famille *Diplodactylinæ*.

Sous-famille *Gekkoninæ*.

Tribu *Uroplatini*.

Tribu *Gekkonini*.

Super-famille *Pygopoidea*.

Famille *Pygopidæ* (nec *Pygopodidæ*).

(²) Un premier exemple d'un tel découpage et de l'utilité de l'écaillure caudale dans la systématique des Gekkonoïdes sera fourni dans une étude du genre *Lygodactylus* et de ses formes affines, étude dans laquelle figurera la description détaillée de la périodicité caudale et sera proposée une nomenclature pour en désigner, d'une part, les éléments, et, d'autre part, les diverses modalités.

ORNITHOLOGIE. — *Exploration ornithologique des îles du Banc d'Arguin (Mauritanie)*. Note (*) de M. RENÉ DE NAUROIS, transmise par M. Albert Vandel.

L'exploration des îles du Banc d'Arguin en mars, avril et juin 1959 a révélé la reproduction de 15 espèces d'Oiseaux tant paléarctiques que tropicaux d'un grand intérêt pour la faunistique, la biogéographie et la connaissance des cycles d'activité sexuelle.

L'archipel émerge des hauts fonds compris entre le cap Timiris et la baie du Lévrier (latitudes extrêmes : 19° 20' et 20° 40'). Il comprend du Sud au Nord : les îles Tidre et Kiji avec cinq îlots voisins ; trois îlots plus au Nord ; les trois îles de la baie d'Arguin, ainsi qu'un îlot (l'îlot des Pélicans) dans la baie du Lévrier. Ces îles de composition gréseuse prolongent, jusqu'à 15 ou 20 km au large, la pénélaine saharienne et affectent la forme de tables rocheuses ou sableuses, dominant tantôt d'une quinzaine de mètres, tantôt de 2 ou 3 m seulement, le niveau de la mer et limitées, soit par une falaise affouillée par l'érosion éolienne et une pente d'éboulis, soit par une grève et de vastes vasières.

La végétation se réduit à des peuplements de Salicornes en cordons interrompus le long du littoral ou, dans les îles les plus méridionales, épars sur la surface. Le climat est désertique mais modifié par l'influence atlantique et surtout très rafraîchi par les vents du Nord (au printemps notamment) et le courant froid dit des Canaries. Les hauts fonds couverts de prairies sous-marines contiennent en abondance plancton, mollusques et bancs de poissons.

Dix îles et îlots servent d'escale à d'innombrables migrants et portent d'importantes colonies d'Oiseaux nicheurs.

Reproducteurs d'automne et hiver : PÉLICAN ROSE (*Pelecanus onocrotalus*), espèce orientale dont la reproduction était inconnue en Afrique occidentale. (*Pelecanus rufescens* signalé sur ces îles par Moal n'a pas été aperçu par nous.)

GRAND CORMORAN (*Phalacrocorax carbo lucidus*), espèce dont la reproduction n'était pas connue sur la côte occidentale : quelques jeunes oiseaux de ces deux espèces n'étaient pas encore au vol lors de notre visite du 2 mars.

Reproducteurs de printemps et été : CORMORAN AFRICAIN (*Phalacrocorax africanus*), dont la présence sur les îles avait été déjà signalée par Moal : très nombreuses colonies ; ponte commençant fin mai.

STERNE CASPIENNE (*St. caspia*), espèce cosmopolite mais dont la reproduction en Afrique occidentale n'était pas démontrée : nombreuses colonies ; ponte dès la mi-mars, plus précoce donc qu'en Méditerranée.

STERNES PIERREGARIN (*St. hirundo*) et HANSEL (*Gelochelidon nilotica*), espèces dont la présence en Afrique sous cette latitude est assez surprenante : colonies nombreuses, de la seconde espèce surtout.

STERNE NAINÉ (*St. albifrons*), espèce cosmopolite : faiblement représentée ici.

STERNE BRIDÉE (*St. anæthetus*), espèce tropicale et australe, assez inattendue au milieu des espèces sus-nommées : nombreuses colonies sur trois îles du Sud de l'Archipel. Pour ces quatre espèces, ponte commençant à la mi-mai.

STERNE ROYALE (*St. maxima*), espèce tropicale dont la reproduction, connue sur les côtes d'Amérique centrale, n'avait jamais été constatée en Afrique : deux colonies de plusieurs milliers de couples. Ponte commençant fin avril.

GOÉLAND RAILLEUR (*Larus genei*), espèce typiquement mésogéenne dont les lieux de reproduction étaient inconnus en Afrique : nombreuses colonies, ponte dès la fin avril.

MOUETTE À TÊTE GRISE (*Larus cirrocephalus*), espèce tropicale et australe ; inattendue sur la côte mauritanienne : trois colonies de type « dispersé » sur les îles méridionales ; ponte fin mai.

SPATULE BLANCHE (*Platalea leucorodia*), espèce paléarctique dont la reproduction était inconnue en Afrique occidentale : très nombreuses colonies, ponte commençant à la mi-avril comme en mer Rouge.

AIGRETTE DIMORPHE (*Egretta gularis*), oiseau tropical d'habitude lagunaire, inattendu sur ces îles : nombreuses colonies, ponte dès la fin avril.

HÉRON CENDRÉ (*Ardea cinerea*), espèce nichant ici comme en mer Rouge : ponte déposée sur le sol et commençant dès la fin avril.

FLAMANT ROSE (*Phoenicopterus ruber*), espèce dont la reproduction n'avait été constatée pour l'Afrique occidentale, qu'aux îles du cap Vert : deux colonies d'un effectif de 10 à 20 000 oiseaux nicheurs, dont l'une avait déjà été remarquée par MM. Tixerand et Poulain ; ponte à la fin avril, plus tardive qu'en Tunisie.

Remarquablement absentes, à l'époque de nos investigations tout au moins : parmi les espèces paléarctiques : Sterne caugek (*St. sandvicensis*), Échasse blanche, Avocette, Glaréole ; parmi les espèces tropicales : Phætons, Procellariés, Fous et Frégates.

Nous venons de souligner l'intérêt de la juxtaposition sous cette latitude d'espèces les unes paléarctiques, les autres tropicales, voire australes, ou américaines. L'étendue des vasières et hauts fonds explique l'abondance des oiseaux. Mais il faut insister sur la juxtaposition d'espèces paléarctiques et tropicales avec cycles printaniers (13 espèces) ou automnal (deux espèces). Le climat exceptionnellement frais favorise sans doute les espèces que, par ailleurs, on trouve nicheuses jusqu'en Scandinavie. Quant aux autres

(tropicales) la découverte de leur nidification au Banc d'Arguin étend parfois considérablement leur aire de reproduction. D'autre part, il faut remarquer la présence, à côté d'espèces essentiellement marines, d'oiseaux à habitudes lagunaires. La tranquillité des eaux intérieures à l'Archipel et la faible profondeur permettent de comprendre ce fait. Du point de vue biogéographique, un double parallélisme s'affirme désormais entre la côte occidentale d'Afrique, d'une part, et la côte atlantique d'Amérique, d'autre part. Une analogie se dessine enfin avec la côte pacifique de l'Amérique du Sud où l'existence d'un courant froid favorise d'énormes rassemblements d'Oiseaux. Il serait souhaitable que la découverte de ce centre si remarquable soit accompagnée de mesures de protection et de conservation.

(*) Séance du 29 juin 1959.

ENTOMOLOGIE. — *Étude expérimentale du fonctionnement de l'appareil fileur du Ver à soie, Bombyx mori (L.)*. Note (*) de MM. **PAUL ALLEGRET** et **RENÉ FRAISSE**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Suivant un schéma communément admis, l'appareil fileur des larves de Lépidoptères serait capable de contrôler l'émission du fil de soie. Les deux canaux provenant de chacune des glandes séricigènes se réunissent, au niveau du labium, en un tube unique, le tube fileur. L'intima chitineuse du tube fileur s'épaissit brusquement et donne naissance à un organe bien différencié et doté de muscles, la presse. Le rôle de la presse serait d'accoler les deux brins du fil de soie et de régulariser l'émission de la sécrétion, la lumière du canal chitinisé s'ouvrant plus ou moins largement sous l'action du système musculaire. La chenille pourrait ainsi modifier volontairement le débit de son appareil fileur.

Diverses constatations anatomiques et une première série d'essais réalisés sur *Galleria* ⁽¹⁾ nous ont laissé supposer que l'appareil fileur, et surtout la presse, ont un rôle beaucoup moins actif : chez la chenille de *Galleria*, une traction ménagée et continue du fil de soie provoque un écoulement continu de sécrétion, écoulement que le sujet paraît incapable d'arrêter (essais de « filage forcé »).

Dans le but de préciser le rôle de l'appareil fileur, nous avons repris ces essais de filage forcé, à divers moments de la construction du cocon, chez le Ver à soie, *Bombyx mori* (L.).

Le dispositif expérimental comporte un petit dévidoir formé par deux lames de verre (lames porte-objet), fixées parallèlement l'une à l'autre à une distance égale à leur propre largeur. Ce dévidoir quadrangulaire tourne sur lui-même à diverses vitesses, constantes et soigneusement repérées, qui permettent de récolter de 30 à 400 cm de fil à la minute. Le fil de soie est fixé sur les lames, en fin d'essai, par quelques gouttes de colle cellulosique. Les lames sont ensuite séparées l'une de l'autre par flambage des brins de soie se trouvant entre elles (les fils de soie ne subissent ainsi aucun étirement secondaire). Le *Ver à soie* est tenu à la main ou posé sur un support approprié à 30 cm environ du dévidoir. Avant ou après cette opération de filage forcé, on laisse la chenille déposer librement de la soie sur une lame de verre (filage spontané servant de témoin).

Les essais réalisés nous ont permis les observations suivantes :

1° Une traction doit être exercée sur le fil de soie déjà sorti de l'appareil fileur pour entraîner le rejet de sécrétion nouvelle. Une traction trop faible ne provoque pas d'émission; une traction trop forte amène la rupture du fil à l'extrémité de l'appareil fileur. Cette force de traction n'est pas négligeable et il faut appliquer un poids de 200 à 250 mg pour provoquer la

formation de 1 m de fil de soie à la minute chez un ver prélevé au milieu de la construction du cocon.

2° *La production du fil de soie est indépendante de l'état immédiat de la chenille : le filage forcé a été réalisé sur des vers vivants (au repos ou excités par des stimulations brutales : pincements, brûlures). Il a été obtenu identiquement avec des vers anesthésiés et même tués par l'acétate d'éthyle. Il a été obtenu chez des sujets tués et partiellement disséqués, après hémorragie complète et section de la région initiale, sécrétrice, des glandes séricigènes.*

3° *Dans tous les cas de filage forcé et pour des vitesses du dévidoir correspondant à des récoltes de 30 à 400 cm/mn, le fil est plus régulier que le fil déposé spontanément par la larve. Il ne présente pas les décollements des brins élémentaires et les irrégularités locales de diamètre toujours fréquentes sur le fil spontané. La gaine de grès diminue d'épaisseur et le diamètre du fil décroît lorsque la vitesse de récolte augmente, ainsi que le montre le tableau suivant :*

Vitesse de récolte du fil (cm/mn).	Témoins	30	60	120	200	270	330	400
Diamètre moyen du fil (μ).....	28,3	24,6	20,2	19,5	19,2	18,5	16,4	15,6

Cette diminution du diamètre n'est pas due à un simple affaiblissement de la couche de grès et les propriétés du fil sont modifiées; en particulier la ténacité de rupture est nettement augmentée par le filage forcé.

Ces observations nous permettent les conclusions suivantes :

Le contrôle volontaire, par la chenille, de l'émission de la soie est certainement impossible : le filage forcé a été obtenu avec des sujets vivants, anesthésiés et même morts. Le rôle de la presse est réduit et passif : la presse constitue certainement un goulet pour l'écoulement de la sécrétion soyeuse mais ce goulet est fixe et l'écoulement de la soie ne dépend pas de son ouverture.

Deux facteurs nous paraissent responsables de l'émission de la soie, d'une part la traction exercée sur le fil de soie, d'autre part les forces de cohésion existant entre les molécules de fibroïne.

La traction du fil de soie existe dans le filage normal comme dans le filage forcé. Dans le premier cas, elle est produite par les mouvements de la région céphalique du ver, mouvements irréguliers qui provoquent la formation d'un fil plus ou moins régulier (2).

Les forces de cohésion existant entre les molécules de fibroïne provoquent l'afflux de la sécrétion et l'on peut supposer que leurs valeurs croissent de la région du réservoir des glandes (soie colloïdale) à l'extrémité des canaux conducteurs (soie constituée par des chaînes macromoléculaires fortement orientées). Quant à une surpression pouvant exister à l'intérieur des glandes séricigènes, son rôle paraît négligeable, le filage forcé étant obtenu après section des régions sécrétrices.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) *Ann. Inst. Nat. Agron.*, Paris, 1956, p. 60-66.

(2) *Annales des Épiphyties*, n° hors série, 1959 (sous presse).

CYTOLOGIE. — *Origine, structure et évolution des nucléoles chez les Radiolaires (Collodaires et Sphærellaires)*. Note (*) de M. ANDRÉ HOLLANDE et Mme MONIQUE-JEAN CACHON-ENJUMET, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le noyau primaire des Radiolaires, durant sa phase d'accroissement et de polyploïdisation, élabore de grandes quantités d'histones et d'acide ribonucléique. Ces substances, utilisées lors de la sporogenèse aux synthèses plasmatiques, sont mises en réserve jusqu'à cette période, sous forme de volumineux nucléoles dont l'étude cytologique constitue l'objet de la présente Note.

Les nucléoles dont le nombre apparemment n'est pas fonction directe du degré de polyploïdie du noyau, se tiennent à la périphérie de la vésicule nucléaire; ils dépendent en effet des régions postérieures de certains chromosomes spécialisés, les *chromosomes nucléoliens* qui, au même titre que les autres chromosomes, convergent au centre du noyau sur une sphère archoplasmique (visible aux stades présporogénétiques seulement). Le terme de chromosomes nucléoliens peut surprendre. Nous l'employons parce que, chez les Radiolaires — et maints autres Protistes — la zone nucléogène n'est pas localisée en un ou plusieurs points précis, mais s'étend, au contraire, à des segments chromosomiques extrêmement longs (plus de 600 μ chez *Thalassophysa*). De tels segments sont, soit simplement flexueux, les nucléoles sont alors du type rubané (*Thalassicolla*, *Thalassoxanthium spumidium*, etc.), soit fortement pelotonnés et isolés, partiellement du moins, au sein d'une vésicule — les nucléoles sont alors sphériques (*Bathysphæra pelagica*, *Thalassoxanthium sphæronucleolatum* *Arachnosphæra*, *Diplosphæra*, etc.). Chez *Thalassophysa*, les nucléoles constituent à la périphérie du noyau de larges et longues expansions sacciformes, irrégulières, à l'intérieur desquelles se contournent un grand nombre de fois les chromosomes sécréteurs.

Chez *Thalassoxanthium sphæronucleolatum*, *Bathysphæra pelagica*, etc., l'évolution des nucléoles peut être aisément suivie. Dans les très jeunes noyaux primaires, les chromosomes nucléoliens ne se distinguent pas des autres éléments du stock génétique. Comme eux, ils sont très longs, *Feulgen négatif* ⁽¹⁾, quoique relativement sidérophiles, et présentant une spirali-sation simple, très serrée que nous homologuons à la spirale inframineure d'un chromosome d'*Holomastigotoides* (Grassé, Hollande et Such, 1959). Comme ils sont assez épais (0,5 μ de diamètre), nous supposons qu'un manchon protéique enrobe le filament chromonématique. L'évolution de ces chromosomes justifie d'ailleurs une telle interprétation. Leurs segments postérieurs ne tardent pas à s'épaissir, et deviennent très fortement colorables, puis ils se lovent et se pelotonnent, déterminant ainsi la formation d'amas chromatiques autour desquels s'individualise une vacuole. Par la

suite, cette dernière, que limite peut-être une pellicule ténue, s'accroît, tandis qu'en son sein, s'hypertrophie le chromosome. Celui-ci, à ce stade, se présente comme un tubule à lumière étroite, mais à parois très épaisses. Les tubules sont tous contigus; leur axe est matérialisé par un filament chromonématique des plus fins. Leur paroi est faite d'une substance fondamentale peu chromatique, apparemment granuleuse. Elle contient, en réalité, de délicats filaments spiralés, assez comparables à ceux qui confèrent leur aspect à certains chromosomes en goupillon (ovocytes d'*Anilocra physodes* par exemple, Hollande et Bijaoui). Les filaments les plus rapprochés de l'axe du chromosome sont plus fortement colorables et s'enroulent en hélice autour du chromonema, à quelque distance de lui. Tandis que s'accroît le Protiste, le manchon périchromonématique se fait plus important; son cortex retient faiblement les colorants, contrairement à sa région médullaire qui devient très dense et fortement éosinophile. Les filaments cyanophiles médullaires, s'estompent, puis cessent d'être visibles. Dans une dernière phase enfin, tandis que s'amenuise puis devient inapparent le chromonema, le manchon périchromonématique se contracte; le nucléole paraît alors constitué de cordons éosinophiles, parfois vacuolaires, se contournant au sein d'une substance fondamentale granuleuse : une telle substance représente le cortex du chromosome nucléolien. Ce cortex, même dans les nucléoles jaunes, n'offre pas toujours des contours bien précis (fixation au Bouin), aussi au premier examen, les tubules chromosomiques semblent-ils loger au sein d'une substance interstitielle granuleuse. Chez *Thalassophysa sanguinolenta*, les cordons nucléoliens (16 à 20 μ de large!) sont, par contre, d'une netteté indiscutable (pl. I).

Les nucléoles des Radiolaires ⁽²⁾ sont chimiquement bien caractérisés : ils sont très riches en histones (test de Serra, pour l'arginine, fortement positif) et leur pyroninophilie, qui disparaît après action de la ribonucléase, témoigne de la localisation à leur niveau (principalement sur les grains ou filaments décrits ci-dessus) d'acide ribonucléique. La concentration de cet acide est maximale au centre du cordon, puis elle décroît progressivement vers la périphérie. Des phospholipides osmioréducteurs sont également présents, principalement dans la zone périchromonématique, éosinophile, des cordons.

EXPLICATION DES PLANCHES.

PLANCHE I.

Nucléoles de *Thalassophysa sanguinolenta* Hkl. Ceux de la figure 3 appartiennent à un individu présporogénétique (fig. 3 et 4 : $\times 400$; fig. 1, 2 et 5 : $\times 2000$).

PLANCHE II.

Nucléoles de Collodaires à divers stades de leur évolution. Fig. 1 à 6 : *Bathysphæra pelagica* nov. gen. nov. sp. ($\times 1000$). Fig. 7 : *Thalassoxanthium sphæronucleolatum* nov. sp. ($\times 1000$). Fig. 8 : *Thalassicolla spumida* Hkl.

M. A. HOLLANDE et M^{me} M.-J. CACHON-ENJUMET.

PLANCHE I.

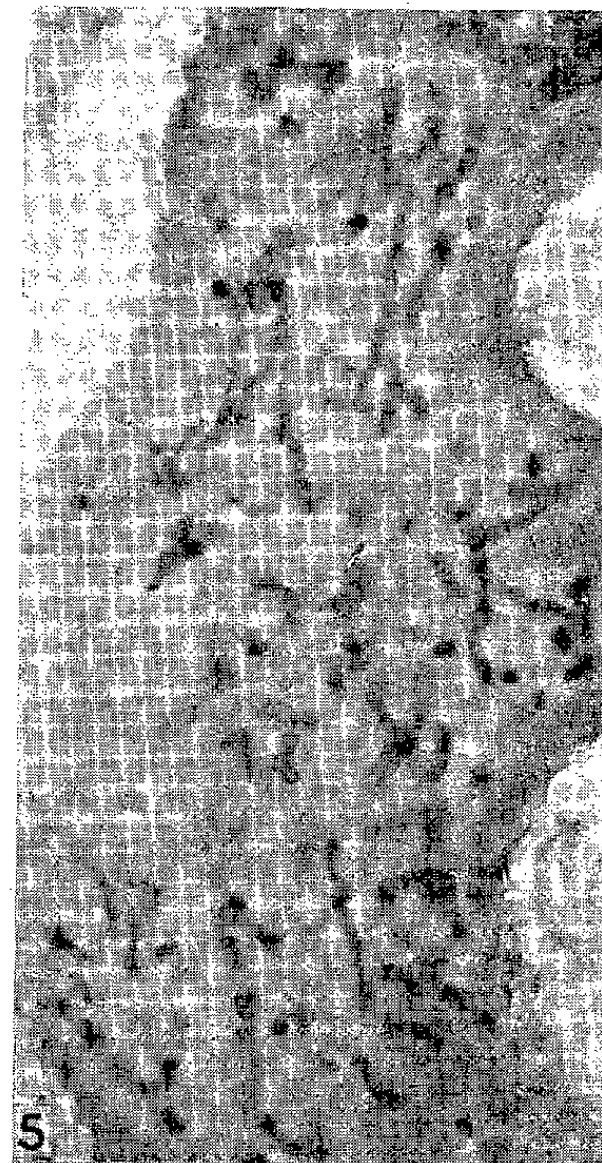
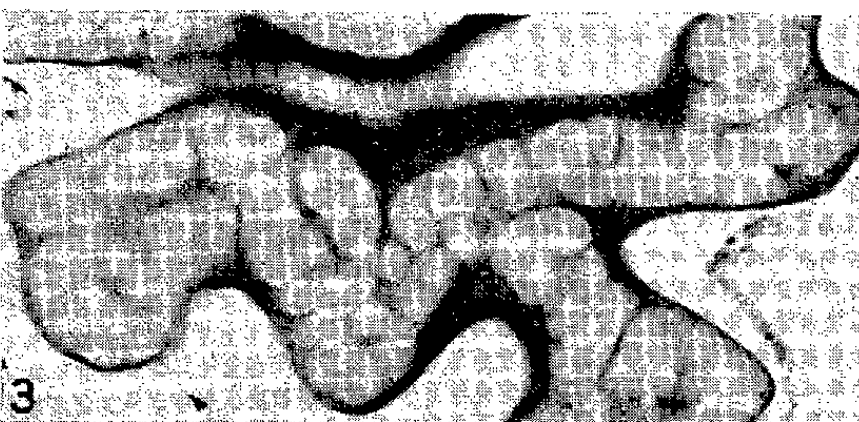
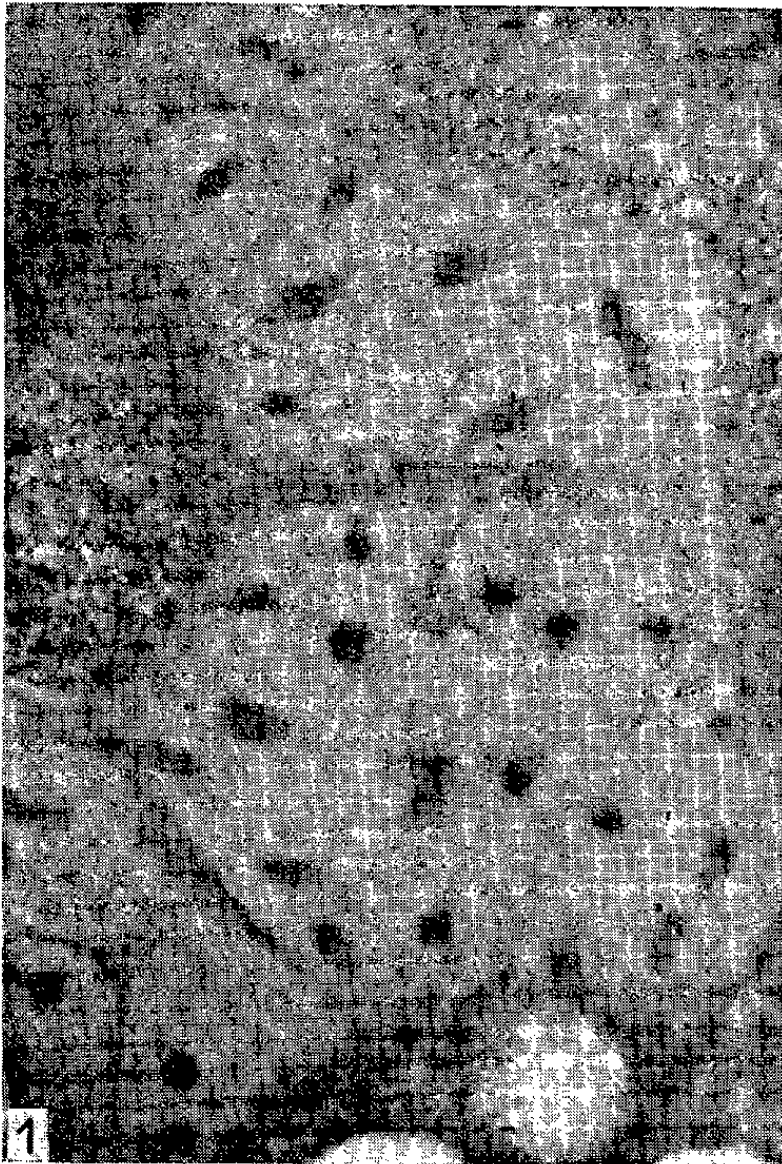
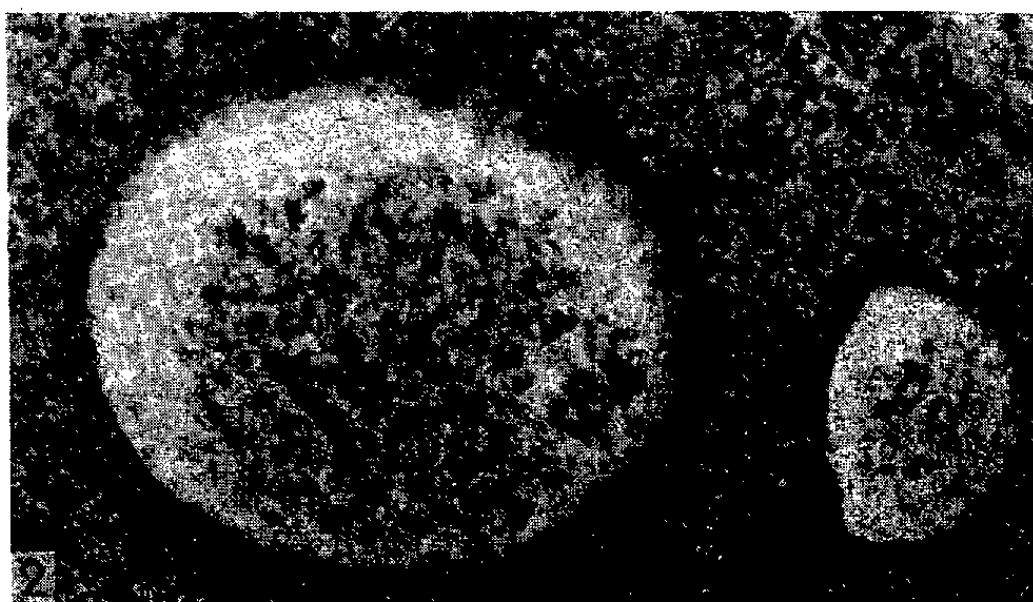
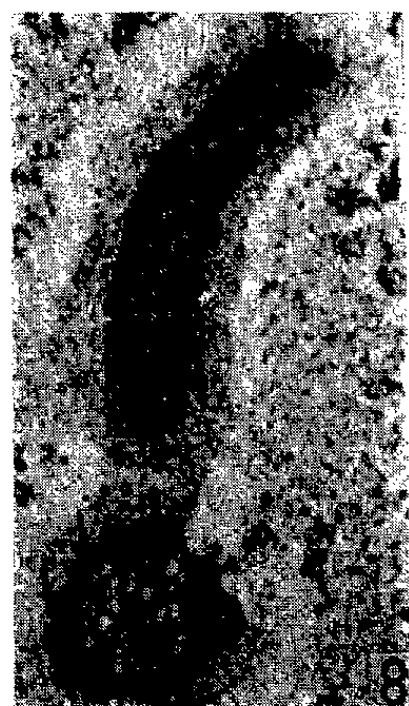
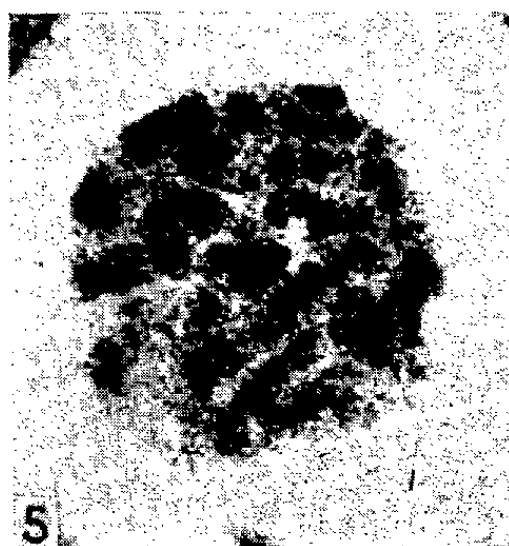
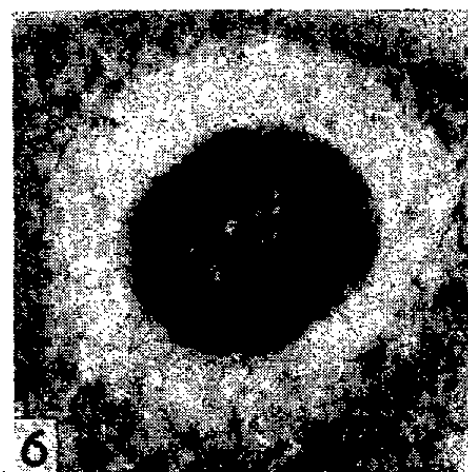


PLANCHE II.



L'évolution sporogénétique, chez tous les Radiolaires, s'accompagne de la fonte nucléolaire et d'un très net accroissement de la basophilie cytoplasmique. Les produits de la lyse du nucléole diffusent tout d'abord dans le noyau avant de gagner, en partie tout au moins, le cytoplasme. Chez *Thalassophysa*, par contre, on assiste à une sorte d'amputation des digitations nucléoliennes qui se dissolvent d'emblée dans l'endoplasme. Avant cette amputation toutefois, les chromonemata ayant servi d'organisateur nucléolaire se rétractent au sein de la masse chromatiniennne centrale; leur forte chromaticité permet de les distinguer sans ambiguïté des autres chromosomes qui, à ce stade, sont très peu colorables. A leur tour, les chromosomes nucléoliens perdent toute sidérophilie mais au cours des multiples divisions qui précèdent l'émiettement du noyau primaire en noyaux secondaires, il n'est pas rare qu'ils se revêtent par places d'un manchon ténu de « pyrénine », ce qui les rend moniliformes.

De nombreux auteurs, au cours de ces dernières années, ont attiré l'attention des cytologistes sur la structure filamenteuse que présentent les nucléoles de nombreuses cellules animales ou végétales. La question, toutefois, reste discutée de savoir si les filaments intranucléoliens correspondent à un chromonema (Lettré, 1956) ou à un nucleolonema (Estable et Sotelo, 1951). Ces deux organites coexisteraient-ils dans les nucléoles des Radiolaires? Les filaments spiralés noyés au sein de la substance fondamentale du nucléole correspondraient-ils à des nucleolonemata? Nous ne le pensons pas. Les éléments autres que le chromonema n'ont, en effet, aucune permanence génétique puisqu'ils sont détruits au moment de la lyse des nucléoles. Aussi, dans l'état actuel de nos connaissances, les considérons-nous comme de simples produits de l'élaboration du chromonema. En d'autres termes, ce dernier, selon nous, est l'organisateur nucléolaire. Nous apporterons prochainement d'autres données en faveur de cette conception classique.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) Le nucléole des Péridiniens du genre *Leptodiscus* a une morphologie très analogue à celle que nous décrivons chez les Radiolaires, mais le chromonema, à certains stades évolutifs du moins, se colore intensément par le vert de méthyle et le réactif de Schiff (observations inédites de mon élève Jean Cachon).

(2) Ceux de *Thalassolampe* témoignent de propriétés thixotropiques remarquables.

(Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Alger.)

EMBRYOLOGIE. — *Influence de l'excision du mésencéphale et du prosencéphale sur la morphogenèse du crâne chez l'embryon de poulet.* Note de M. JEAN SCHOWING, présentée par M. Robert Courrier.

L'excision du prosencéphale entraîne des modifications des os frontaux. L'excision du prosencéphale et du mésencéphale entraîne une atrophie des os frontaux et du plancher crânien.

Nous avons annoncé, dans une Note antérieure, que l'excision du rhombencéphale entraîne une modification générale des os du crâne et notamment des pariétaux ⁽¹⁾. Nous nous sommes demandé si l'ablation des parties antérieures de l'encéphale entraîne la suppression ou la malformation d'autres pièces de la voûte crânienne. Toutes les opérations ont été effectuées au stade 11 à 13 de Hamburger par des techniques microchirurgicales.

1. *Excision du mésencéphale et du prosencéphale.* — Cette intervention consiste à supprimer toute la partie antérieure de l'encéphale en épargnant autant que possible les yeux. Par contre, il est très difficile d'épargner le bourgeon frontal qui adhère intimement au prosencéphale.

La plupart des embryons observés n'a pas de bec supérieur. Le bourgeon frontal est réduit à une petite masse osseuse à peine visible extérieurement. Les yeux, tournés vers l'avant, se sont étroitement soudés dans une seule orbite (*fig. c*).

Le plancher du crâne est modifié par l'intervention (*fig. e*). Les os palatins (Pa) sont petits et arqués; leur extrémité antérieure est ramassée. Le parasphénoïde (Ps) est court, trapu, et relié au basisphénoïde (Bs) qui est petit et tourmenté. La réduction des palatins provient du fait de l'absence du bourgeon frontal. Par contre, les autres modifications du plancher semblent provenir de l'absence de tube nerveux. Les vésicules auditives (Va) sont réduites, de sorte que l'on n'observe aucune relation entre elles et le basisphénoïde. Les ptérygoïdes et les carrés sont normaux.

A la voûte crânienne (*fig. d*), les os frontaux (F) sont réduits et délimitent avec les plaques sphéno-latérales le fond de l'orbite unique. Ils sont surmontés d'une crête aiguë et sont parfois soudés entre eux. Les squamosaux (S) ont des contours irréguliers. Ils s'articulent normalement aux carrés. Affectés d'une légère déformation due vraisemblablement à la déformation de l'ensemble, les pariétaux (P) ont un assez grand développement et leur taille se rapproche de la normale. Le complexe occipital est complet et intact.

L'excision du mésencéphale seul entraîne peu de modifications par rapport à la normale.

2. *Excision du prosencéphale.* — Les embryons ayant subi cette intervention sont semblables aux précédents. La plupart n'a pas de bec supérieur. Le bourgeon frontal est alors réduit à une petite masse osseuse. Les yeux

sont également soudés par leur partie interne dans une même orbite.

Le plancher crânien (*fig. g*) est peu modifié par l'intervention. Les os palatins (Pa) sont petits et arqués; leur extrémité antérieure est ramassée.

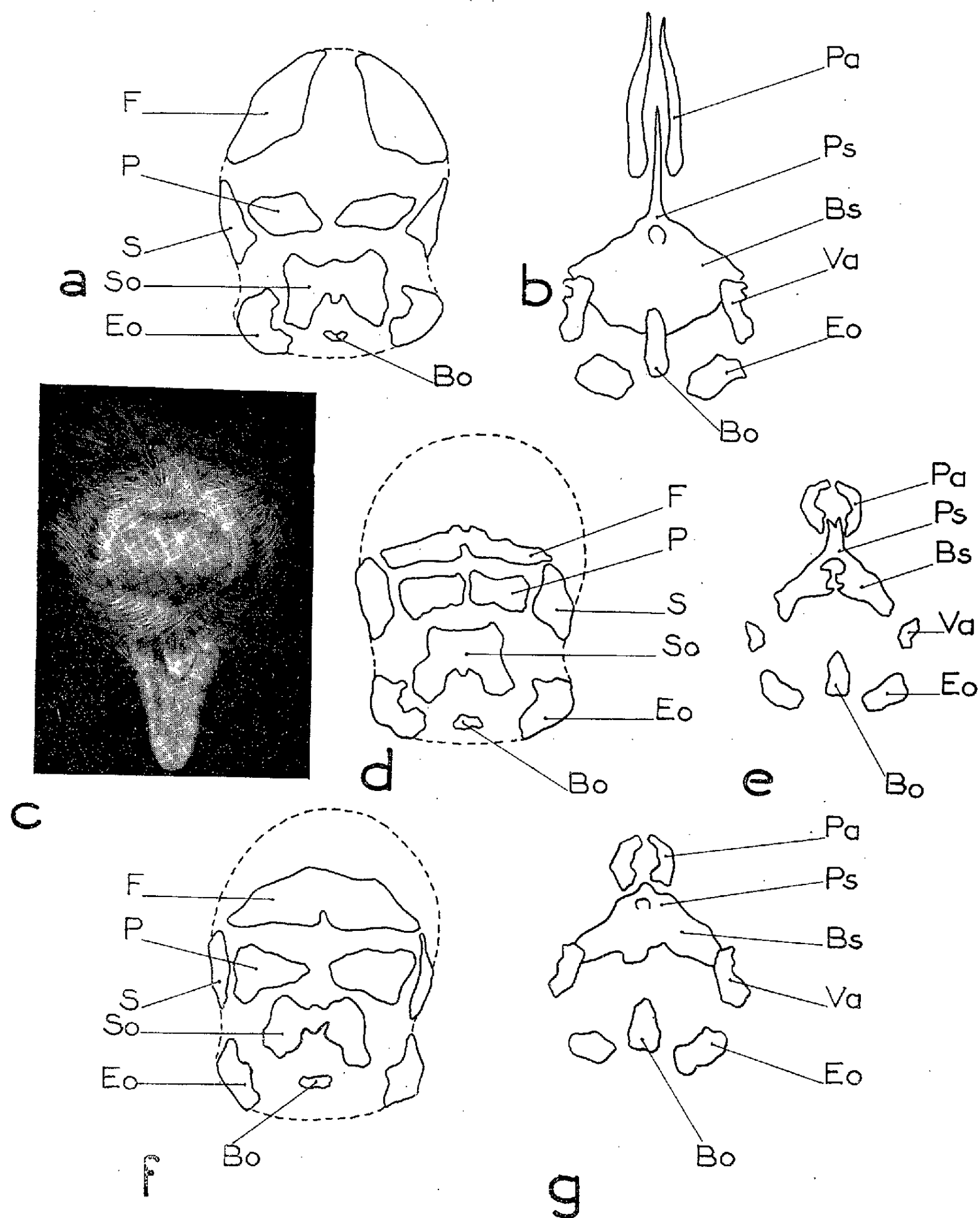


Schéma de la partie postérieure de la tête : *a*, embryon normal; *d*, embryon sans prosencéphale ni mésencéphale; *f*, embryon sans prosencéphale; *c*, embryon de 15 jours sans prosencéphale ni mésencéphale.

Schéma du plancher crânien : *b*, embryon normal; *e*, embryon sans prosencéphale ni mésencéphale; *g*, embryon sans prosencéphale.

F, frontal; P, pariétal; Bo, basioccipital; Eo, exoccipital; So, supraoccipital; Pa, palatin; Ps, parasphénoïde; Bs, basisphénoïde; Va, vésicule auditive.

Seul le rostre du parasphénoïde (Ps) est réduit; le corps de l'os est normal et réuni au basisphénoïde (Bs). Les vésicules auditives (Va) sont intactes de même que les ptérygoïdes et les carrés.

A la voûte crânienne (*fig. f*) les os frontaux (F), comme dans le cas précédent, sont réduits, parfois soudés, et délimitent avec les plaques sphénolatérales le fond de l'orbite unique. Les squamosaux (S) sont normaux, de même que les pariétaux (P) qui prennent une extension normale.

Dans ces deux séries d'expériences, les jugaux et les quadratojugaux sont très arqués et viennent s'articuler sur l'extrémité antérieure des palatins. Le bec inférieur n'est jamais affecté par l'intervention.

L'excision du mésencéphale et du prosencéphale entraîne une modification générale des os du crâne; du côté de la voûte, les os frontaux sont principalement affectés, de même que les sphénoïdes du côté du plancher. L'absence de bec supérieur, dans le cas de l'excision du prosencéphale, provient du fait que le bourgeon frontal n'est pas épargné au moment de l'excision. Si l'on supprime le mésencéphale seul, on remarque peu de modifications du squelette crânien. Si l'on supprime le mésencéphale en même temps que le prosencéphale, les os frontaux et le basisphénoïde sont très réduits. Les os frontaux seuls sont atteints si l'on ne supprime que le prosencéphale. Il semble que le mésenchyme crânien subisse une induction de la part du tube nerveux. Cette induction ne serait pas rigoureusement spécifique, plusieurs tronçons de l'encéphale pouvant collaborer à l'induction des mêmes pièces osseuses.

(¹) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2391.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale
du Collège de France et du C. N. R. S.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Modifications des structures nucléaires et cytoplasmiques de l'œuf fécondé insegmenté soumis à une réfrigération prolongée, chez le Triton Pleurodeles waltli Michah.* Note de M. JEAN-CLAUDE BEETSCHEN, présentée par M. Robert Courrier.

La dysharmonie chronologique dans l'évolution des pronuclei mâle et femelles, d'une part, et les altérations de la structure du cytoplasme cortical, d'autre part, permettent d'expliquer l'origine des anomalies du développement ultérieur, en particulier les perturbations de la segmentation et les hypomorphoses embryonnaires et larvaires.

Des recherches antérieures ⁽¹⁾, ⁽²⁾, consacrées à la réalisation de l'hétéroploïdie expérimentale chez le Pleurodèle, par réfrigération brutale de l'œuf (0 à 1° C) dans les 10 mn suivant la fécondation, nous avaient conduit à émettre l'hypothèse d'une action *directe* du choc hypothermique sur les structures cytoplasmiques de l'œuf insegmenté. Cette action aurait permis d'expliquer, au moins en partie, l'origine des hypomorphoses observées chez un grand nombre d'embryons avancés et de larves à l'éclosion, car elles ne paraissent pas étroitement liées à des anomalies chromosomiques déterminées.

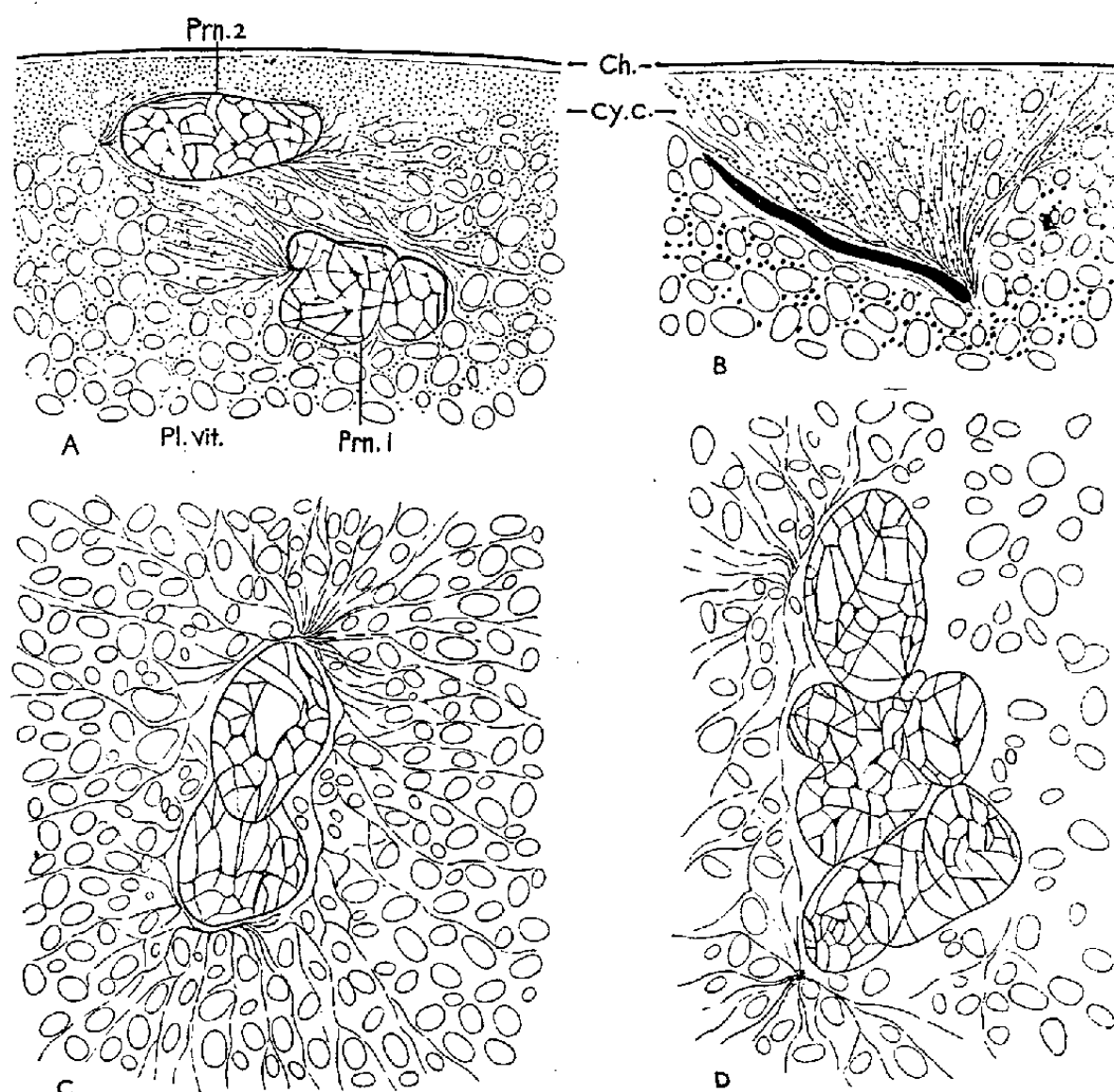
Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié cytologiquement l'œuf réfrigéré, fixé avant toute reprise de son développement. Nous avons aussi observé sa structure caryologique, et celle de quelques stades préliminaires à la segmentation. Les résultats ont été comparés avec la description récente des phénomènes normaux de la fécondation et de l'amphimixie dans l'œuf de Pleurodèle, à 18° C ⁽³⁾. Les œufs, fixés au Zenker acétique, ont été coupés à 10 μ et colorés au vert de méthyle-pyronine.

La structure cytoplasmique de 34 œufs réfrigérés pendant 19 à 24 h, fixés dès la fin du traitement, a été comparée à celle d'œufs non traités des mêmes pontes. D'autre part, dans chaque cas, d'autres œufs réfrigérés et d'autres témoins ont poursuivi leur développement. Les comparaisons effectuées montrent qu'il existe, dans l'ensemble, une relation suggestive entre la structure cytoplasmique de l'œuf insegmenté, réfrigéré ou non, et les modalités ultérieures de son développement (anomalies précoces, hypomorphoses).

Sur les coupes d'œufs normaux, la calotte pigmentaire corticale est nettement délimitée et la densité du pigment décroît rapidement en profondeur. Au contraire, chez la plupart des œufs réfrigérés, le pigment s'enfonce sous forme de traînées irrégulières. Ces altérations sont évidemment la trace visible des remaniements du cytoplasme ambiant. Le gradient ribonucléoprotéique, dont l'importance morphogénétique est bien établie ⁽⁴⁾, est très souvent perturbé et devient hétérogène; on observe aussi des traînées ou des plages basophiles irrégulières. Ces phénomènes

doivent correspondre à un effacement des limites normales entre le plasmagel cortical et le plasmasol sous-jacent ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾.

L'étude caryologique révèle, d'autre part, l'existence d'une dysharmonie dans l'évolution des pronuclei. On sait que la triploïdie consécutive à la réfrigération doit provenir de la rétention du deuxième globule polaire. Mais l'analyse cytologique d'un tel phénomène n'avait été faite que chez des œufs de Triton soumis à un choc thermique (36° C pendant 10 mn) entraînant aussi la triploïdie du germe ⁽⁷⁾. Pour les œufs réfrigérés, le deuxième globule polaire n'a été émis, effectivement, que dans 3 cas sur 29.



Phénomènes caryologiques dans des œufs fécondés insegmentés réfrigérés pendant 20 h. A. Œuf fixé immédiatement après la réfrigération; coupe au niveau du pôle animal; le premier globule polaire, normalement émis avant la ponte, se trouvait sur une autre coupe et n'est pas figuré; *Ch.*, chorion; *Cy. c.*, cytoplasme cortical; *Pl. vit.*, plaquettes vitellines; *Prn. 1*, pronucleus femelle déjà formé dans la zone corticale, d'aspect anormal, bourgeonnant; *Prn. 2*, deuxième pronucleus femelle, correspondant au deuxième globule polaire qui n'a pas été émis. Entre les deux pronuclei ♀, on remarque, dans le cytoplasme cortical, une ébauche d'appareil achromatique, d'origine indéterminée. B. Spermatozoïde non modifié, dans un œuf fixé aussitôt après la réfrigération; ébauche de spermastere dans le cytoplasme cortical. C. Début d'amphimixie de type normal, avec conjugaison de deux pronuclei. Œuf fixé après 3 h 30 de développement à 18° C. D. Conjugaison de trois pronuclei dans un œuf réfrigéré, fixé après un séjour de 2 h 30 seulement à 18° C; les deux pronuclei ♀, bourgeonnants, sont étroitement accolés (*en bas*); le noyau de fécondation sera triploïde.

Le noyau correspondant donne un deuxième pronucleus ♀. Mais, dans 25 cas sur 29, cette deuxième division « de maturation » n'a pas été bloquée en anaphase ou en télophase et s'est poursuivie à basse température. Deux pronuclei ♀ se sont ainsi formés *dans le cytoplasme cortical*

(fig. 1 A), et non en profondeur. Ils présentent souvent une morphologie anormale (fig. 1, A et D).

L'évolution des spermatozoïdes pendant le traitement montre un contraste accentué avec celle des pronuclei ♀. En général, ils restent bloqués après leur pénétration dans l'œuf et ne se vésiculisent pas. Une faible ébauche de spermaster peut apparaître, surtout quand le spermatozoïde est resté dans le cytoplasme cortical (fig. 1 B). La formation du pronucleus ♂ s'effectue donc seulement après le retour de l'œuf à une température normale. Ensuite, l'amphimixie se produit plus rapidement que chez un œuf-témoin venant d'être pondu à cette même température. On y retrouve le caractère bourgeonnant et anormal des pronuclei ♀ (fig. 1 C et D).

En conclusion, la dysharmonie chronologique qui affecte l'évolution respective des pronuclei mâle et femelles est un important facteur de perturbation pour le développement du germe. Elle doit s'accroître avec la prolongation du traitement et expliquer en partie l'accroissement de la mortalité aux premiers stades de la segmentation. Nous avons déjà montré ⁽⁸⁾ que cette mortalité est liée à une aneuploïdie étendue; on observe d'autre part des analogies avec les hybrides létaux (accumulation d'ARN intranucléaire, endopolyploïdie) ⁽⁴⁾.

Mais il faut aussi souligner l'importance des modifications de l'état physicochimique des structures cytoplasmiques, qui doivent retentir, non seulement sur l'évolution caryologique du germe, mais encore sur ses potentialités morphogénétiques initiales.

(1) J. C. BEETSCHEN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1959.

(2) J. C. BEETSCHEN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2095.

(3) M. LABROUSSE, *Thèse de Biologie* (3^e cycle), Sorbonne, Paris, 1959.

(4) J. BRACHET, *Biochemical Cytology*, Acad. Press éd., 1957.

(5) J. HOLTFRETER, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 49, 1948, p. 709.

(6) A. DOLLANDER, *Arch. Anat. Micr. Morph. exp.*, 42, 1953, p. 185.

(7) G. FANKHAUSER et D. GODWIN, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 34, 1948, p. 544.

(8) J. C. BEETSCHEN, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 83, 1958, p. 242.

PHYSIOLOGIE. — *Action, en hypothermie, de l'adrénaline sur l'activité électrique du cortex cérébral après section du tronc cérébral.* Note de MM. JEAN MALMEJAC, GEORGES CHARDON et M^{lle} DANIELLE BONNET, présentée par M. Robert Courrier.

L'adrénaline, injectée par voie endo-veineuse continue à dose physiologique, favorise l'activité corticale en hypothermie (à 20-22° C) malgré l'exclusion de la réticulée du tronc cérébral.

Dans un travail antérieur, à propos de l'action exercée par l'adrénaline à basse température sur le cortex, nous avons déjà montré que l'injection lente de cette hormone médullo-surrénale à dose physiologique (1 à 2 mcg par kilogramme et par minute) augmente nettement l'activité électrique corticale (J. Malmejac et G. Chardon, 1959) ⁽¹⁾. Le fait se vérifie chez un chien dont la température centrale a été abaissée jusqu'à 20-21° C. L'excitabilité corticale est alors accrue (G. Chardon et D. Bonnet, 1959) ⁽²⁾, mais l'adrénaline abaisse encore notablement les seuils d'action d'une hyperventilation ou d'une injection de cardiazol.

Comment l'adrénaline exerce-t-elle cette action favorisante sur l'activité électrique corticale ? S'agit-il d'une action directe sur les cellules ou d'une intervention de la réticulée activatrice ? Pour B. Minz, A. C. Remond, W. S. McCulloch (1953) ⁽³⁾, A. Chamorro et B. Minz (1956) ⁽⁴⁾, Léo Goldstein et B. Minz (1955) ⁽⁵⁾ une activation du tracé électrique cortical est observée après application d'adrénaline sur le cortex même tandis que pour M. Bonvallet, P. Dell et G. Hiebel (1953) ⁽⁶⁾ l'adrénaline en injection endo-veineuse ne provoque plus l'activation décrite ⁽⁷⁾ après la section du tronc cérébral au-dessus des centres réticulaires.

Nous avons repris l'étude de cette question chez l'animal refroidi et après section du tronc cérébral au-dessus de la protubérance annulaire. Cette section est faite en glissant une lame mousse au-dessus de la tente du cervelet après trépanation dans la région occipitale. Elle se réalise très aisément chez l'animal refroidi, l'hypothermie réduisant considérablement le risque d'hémorragie.

Or les résultats que nous avons obtenus sur une telle préparation sont superposables à ceux que nous avons déjà décrits sans section du tronc cérébral. L'injection lente d'adrénaline à dose physiologique *abaisse toujours les seuils de déclenchement d'hyperactivité électrique corticale* : il suffit encore d'une hyperventilation modérée pour qu'apparaissent à 20-22° C, des bouffées de pointes survoltées et même de véritables « orages électriques » prolongés, alors qu'avant l'injection d'adrénaline la même hyperventilation ne produisait aucune perturbation électrique comparable (*fig. 1*). Les effets de l'adrénaline se prolongent également longtemps après l'arrêt de l'injection : 25 à 30 mn sont nécessaires pour que l'activité électrique du cerveau

redevienne comparable à ce qu'elle était avant le début de l'injection de l'hormone. Les vérifications effectuées en fin d'expérience montrent que la section haute du tronc cérébral a bien été complète (fig. 2).

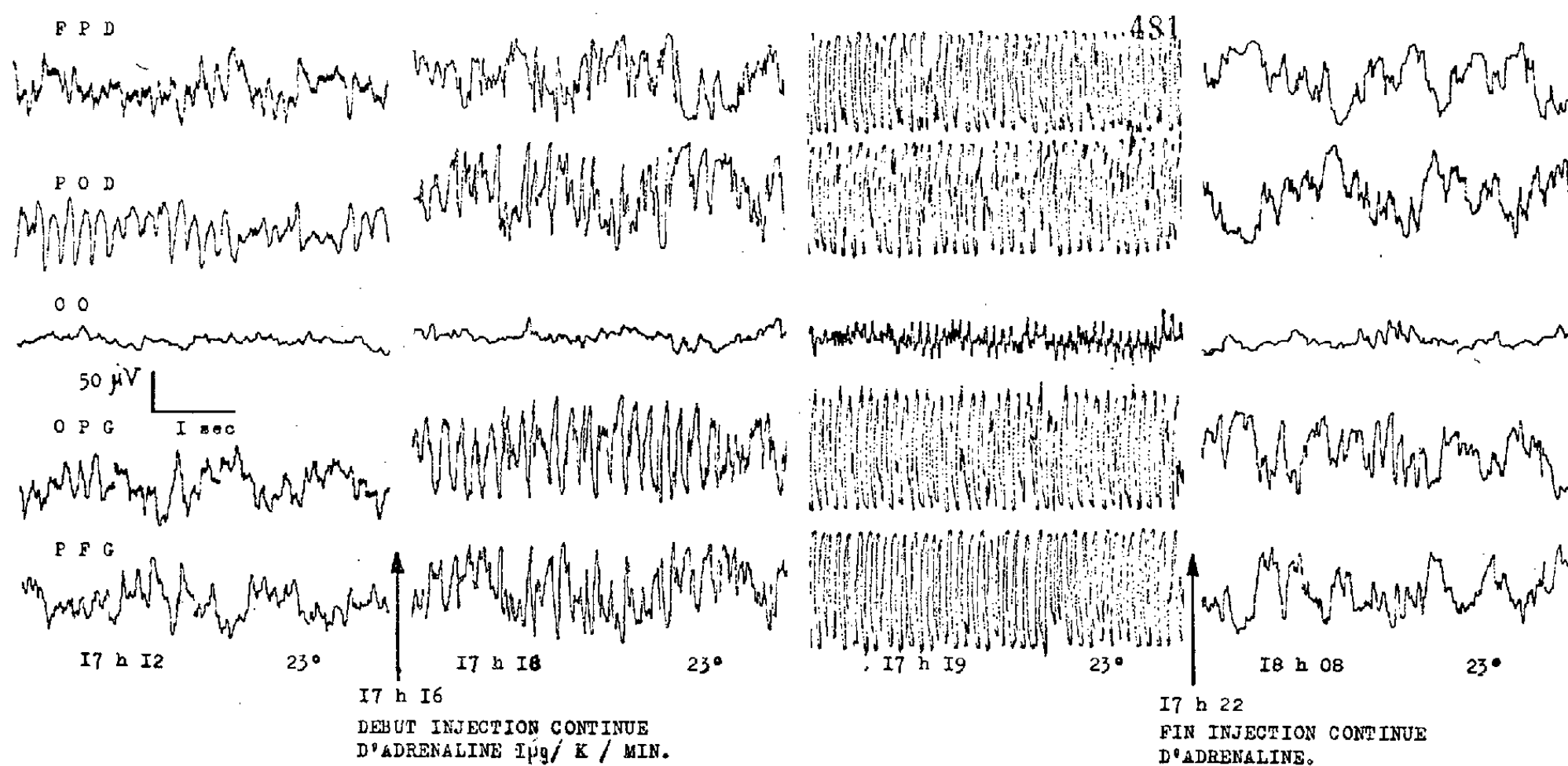


Fig. 1. — Influence de l'adrénaline à dose physiologique sur l'activité électrique du cortex après section du tronc cérébral.

Enregistrements : F. P. D.-F. P. G., frontopariétales droite et gauche;

P. O. D.-O. P. G., pariétooccipitales droite et gauche; T. O., transoccipitale.

17 h 12 : E. E. G. à 23° C enregistré pendant une hyperventilation modérée qui restera identique pendant tous les enregistrements.

17 h 16 : Début de l'injection continue d'adrénaline (1 µg/kg/mn).

17 h 18 et 17 h 19 : E. E. G., 2 mn, puis 3 mn après le début de l'injection continue d'adrénaline.

17 h 22 : Arrêt de l'injection d'adrénaline. On enregistre à 18 h 08 un E. E. G. comparable à celui du début.

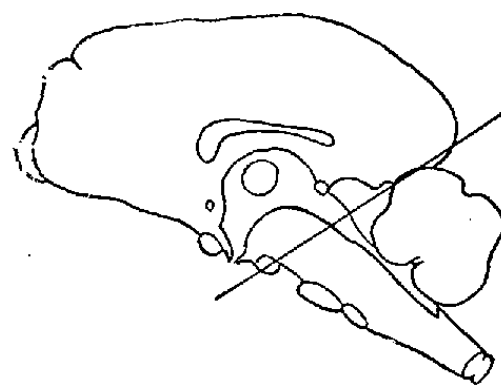
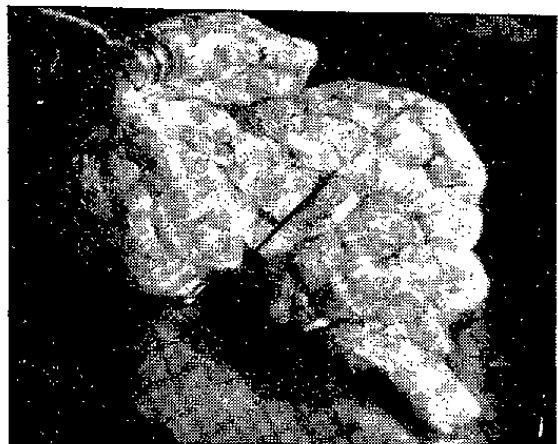


Fig. 2.

A gauche, cerveau prélevé à la fin de l'expérience ayant comporté la section du tronc cérébral.

Les lèvres de la section sont écartées.

A droite, schéma indiquant le niveau de la section.

Ces résultats nous semblent en faveur d'une action directe de l'adrénaline sur les cellules corticales. Certes on peut encore envisager le rôle d'une réticulée thalamique qui est respectée. Remarquons toutefois que son intervention, en admettant qu'elle soit possible, ne se manifeste pas

en normothermie, dans les expériences de M. Bonvallet, P. Dell et G. Hiebel. Par ailleurs, rappelons que le refroidissement à 20-21° C entraîne une action synaptolytique fonctionnelle [J. Malmejac, G. Neverre et Cl. Malmejac, 1956 ⁽¹⁰⁾; J. Malmejac, G. Neverre, Cl. Malmejac et J. P. Lavernhe, 1959 ⁽¹¹⁾] telle que les excitations pré-ganglionnaires itératives ne sont plus suivies de potentiels transmis (J. Malmejac et G. Chardon) ⁽¹²⁾ et que, là encore, l'action favorable de l'adrénaline semble bien s'exercer sur les éléments cellulaires eux-mêmes [J. Malmejac et G. Chardon, 1959 ⁽¹³⁾; J. Malmejac, G. Chardon, G. Neverre et R. Fredenucci, 1959 ⁽¹⁴⁾].

Ce rapprochement et les nouveaux résultats que nous rapportons sont favorables à la notion d'une action directe de l'adrénaline sur le cortex cérébral en hypothermie ⁽¹⁵⁾.

⁽¹⁾ J. MALMEJAC et G. CHARDON, *Bull. Acad. Méd.*, 143, 1959, p. 271.

⁽²⁾ J. CHARDON et D. BONNET, *C. R. Soc. Biol.*, 1959 (sous presse).

⁽³⁾ B. MINZ, A. G. REMOND et W. S. MC CULLOCH, *Proc. Soc. exp. Biol.*, 83, 1953, p. 306.

⁽⁴⁾ A. CHAMORRO et B. MINZ, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 299.

⁽⁵⁾ L. GOLDSTEIN et B. MINZ, *J. Physiol. (Paris)*, 47, 1955, p. 591.

⁽⁶⁾ M. BONVALLET, P. DELL et G. HIEBEL, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1162.

⁽⁷⁾ Il convient, dans de telles expériences, d'éviter une brusque poussée hypertensive : celle-ci suffit pour modifier l'activité corticale [P. Bailey et F. Bremer, 1938 ⁽⁸⁾; B. Minz, D. Albe-Fessard et P. Buser, 1951 ⁽⁹⁾].

⁽⁸⁾ P. BAILEY et F. BREMER, *J. Neuro-Physiol.*, 1, 1938, p. 405.

⁽⁹⁾ B. MINZ, D. ALBE-FESSARD et P. BUSER, *J. Physiol. (Paris)*, 43, 1951, p. 815.

⁽¹⁰⁾ J. MALMEJAC, G. NEVERRE et CL. MALMEJAC, *J. Physiol. (Paris)*, 48, 1956, p. 624.

⁽¹¹⁾ G. MALMEJAC, G. NEVERRE, CL. MALMEJAC et J. P. LAVERNHE, *J. Physiol. (Paris)*, 48, 1956, p. 624.

⁽¹²⁾ J. MALMEJAC, G. CHARDON et R. FREDENUCCI, *Comptes rendus*, 152, 1958, p. 1717.

⁽¹³⁾ J. MALMEJAC et G. CHARDON, *Bull. Acad. Méd. (Paris)*, 143, 1959, p. 46.

⁽¹⁴⁾ J. MALMEJAC, G. CHARDON, G. NEVERRE et R. FREDENUCCI, *J. Physiol. (Paris)*, 51, 1959, p. 522.

⁽¹⁵⁾ Le mécanisme intime de cette action est à l'étude. Plusieurs aspects peuvent être envisagés. Il est possible que l'action métabolisante de l'adrénaline soit plus évidente aux basses températures. Nous avons déjà signalé qu'un singe refroidi jusqu'à 12-13° C se réchauffe et se réveille plus vite dans un bain à 40° C si on lui injecte de l'adrénaline par voie endo-veineuse continue à dose physiologique (J. MALMEJAC, P. PLANE et E. BOGAERT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2764).

(Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine, Alger.)

PHYSIOLOGIE. — *Les enzymes lipolytiques des poudres de pancréas* ⁽¹⁾.
Note (*) de MM. **JACQUES MEYER**, **JACQUES MALGRAS** et **CHARLES ROMOND**,
présentée par M. Gaston Ramon.

Des extraits pancréatiques ont été préparés pour en isoler les enzymes lipolytiques et les caractériser au moyen d'un appareil d'enregistrement spécialement conçu à cet effet. Ces recherches nous ont amenés à la conclusion qu'il doit exister dans le pancréas au moins une lipase hydrosoluble, une lipase liposoluble et une estérase.

Poursuivant nos travaux sur les enzymes lipolytiques ⁽²⁾, ⁽³⁾ et à la suite des publications de Desnuelle et de ses collaborateurs ⁽⁴⁾, nous avons jugé nécessaire d'étudier sur des bases nouvelles le pouvoir lipolytique des poudres de pancréas.

Nous avons obtenu nos préparations lipasiques à partir de pancréas de porc (2/3) et de pancréas de bœuf (1/3), par broyage, puis déshydratation et délipoïdation au moyen d'acétone, d'acétone-éther et éther. La séparation des ferments lipolytiques du mélange enzymatique amylo-protéolytique a été ensuite réalisée par la méthode de Willstätter, Waldschmidt-Leitz ⁽⁵⁾ et Hesse ⁽⁶⁾. Tous les produits préparés ayant une activité lipasique inférieure à 0,8 U. L. [Vogel et Læverenz ⁽⁷⁾] sont à rejeter.

Nous avons, d'autre part, utilisé comme réactif-test une lipase pancréatique de la Société Suisse des Ferments de Bâle, et un extrait estérasique de foie de l'Institut de Physiologie appliquée de Paris.

Nous avons conçu un appareillage permettant l'enregistrement automatique de l'action lipolytique, se composant : d'un pH-mètre, d'un agitateur magnétique, d'une calotte chauffante, d'un thermorégulateur, d'une microburette, d'un enregistreur automatique avec son appareil de contre-tension et son relais.

Nous avons employé, comme réactifs lipidiques, l'huile d'olive neutre exempte d'acides gras inférieurs, incorporée au taux de 10 % dans l'émulsion gommeuse de Desnuelle, et le butyrate d'éthyle. Les substrats réactionnels contiennent, en dehors de l'huile d'olive et du butyrate d'éthyle, les solutions tampon et de taurocholate de soude, et sont ramenées à 30 ml par l'eau distillée.

La réaction ionométrique s'effectue entre pH 8,2 et 8,0. Pour étudier le pouvoir lipasique et estérasique de nos produits enzymatiques du pancréas, nous avons épuisé à plusieurs reprises 100 mg de ce produit avec 10 ml d'eau bidistillée, en agitant dans un broyeur mélangeur pendant 20 mn et à 4°. On centrifuge soigneusement; les extraits aqueux décantés sont désignés par les termes EA 1, EA 2, etc. Le résidu est chaque fois repris dans une solution gommeuse formée de 83 ml de mucilage de gomme arabique à 10 % et 10 g de glace concassée. Nous désignons cette suspension rési-

duelle par le terme de RL 1, RL 2, etc. Nous exprimons les résultats de quatre extractions successives, obtenus après 30 mn d'interaction, dans le tableau I.

TABLEAU I.

		Nombre de gouttes de NaOH utilisées.			
Enzyme.	Dose (ml).	Substrat huileux.		Substrat aqueux.	
		Valeur réelle.	Valeur calculée pour 1 ml.	Valeur réelle.	Valeur calculée pour 1 ml.
EA 1.....	2	306	153	24	12
RL 1.....	1	200	200	16	16
EA 2.....	0,5	69	138	6	12
RL 2.....	1	164	164	14	14
EA 3.....	4	201	50	16	4
RL 3.....	1	128	128	9	9
EA 4.....	8	148	18	12	1
RL 4.....	1	117	117	5	5

Nous avons exprimé dans une colonne du tableau les valeurs réelles correspondant à la quantité d'extrait employée et dans une seconde colonne la valeur calculée pour 1 ml d'extrait.

Nous donnons dans le tableau II les résultats détaillés concernant les quatre extraits aqueux et les quatre résidus lipasiques après les épuisements successifs. Nous enregistrons le nombre de gouttes de NaOH N/10 employées toutes les 3 mn pour ramener le substrat réactionnel dégradé de pH 8,0 à 8,2.

TABLEAU II.

Temps (mn).	Fractions enzymatiques.							
	EA 1.	EA 2.	EA 3.	EA 4.	RL 1.	RL 2.	RL 3.	RL 4.
3.....	38	36	8	1	48	30	17	20
6.....	59	53	12	2	81	60	38	32
9.....	78	68	20	4	104	81	56	46
12.....	91	79	22	5	124	99	71	60
15.....	107	92	32	6	140	112	82	71
18.....	119	102	35	8	154	128	95	81
21.....	130	111	42	10	168	138	104	91
24.....	140	121	44	12	180	148	113	100
27.....	146	129	47	15	190	155	121	109
30.....	153	138	50	18	200	164	128	117

Interprétation. — On se rend compte que les quatre épuisements successifs par l'eau distillée n'ont pas suffi pour inactiver l'activité lipasique proprement dite du résidu pancréatique. L'action lipolytique du résidu sur l'huile d'olive diminue très lentement et si nous posons la valeur 200 comme 100 %, nous voyons qu'après les quatre épuisements, le pouvoir lipasique est encore de 59 %.

Il en est autrement si l'on considère l'activité lipolytique des extraits aqueux sur l'huile d'olive, qui initialement était de $153 = 100\%$ après 30 mn et reste encore de 18% après le quatrième épuisement.

Si l'on porte les valeurs du tableau II sur des courbes, on voit que pour le milieu réactionnel huileux les tracés correspondant aux extraits aqueux ont une allure en hyperbole ressemblant à ceux des résidus lipidiques. Ceci paraît nous donner le droit de conclure à l'existence de deux sortes de lipases proprement dites, c'est-à-dire agissant uniquement sur les lipides à molécule d'acide gras élevé, dont les unes ne sont guère hydrosolubles, alors que les autres le sont. Notons que les lipases non hydrosolubles sont beaucoup plus actives que les autres.

D'autre part, en considérant les courbes obtenues sur le substrat au butyrate d'éthyle, on constate qu'elles évoluent selon une droite, atteignant bientôt un plateau. Le pouvoir lipolytique des extraits aqueux étant initialement de $12 = 100\%$, est devenu indosable après le quatrième épuisement. Il en est de même pour les résidus lipidiques qui, vis-à-vis du butyrate d'éthyle, présentent un pouvoir lipolytique allant de 16 à 5 au cours des quatre épuisements.

Il semble exister dans l'extrait de pancréas total trois sortes d'enzymes lipolytiques, dont deux sont des lipases proprement dites, l'une hydrosoluble, l'autre (la plus active) essentiellement soluble dans l'huile. La troisième enzyme est une estérase présente en de très faibles proportions, difficile à éluer par l'eau et dont l'activité lipolytique s'exprime par une droite, ne pouvant scinder que des esters à courte chaîne.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) Travail effectué grâce à une subvention de la Caisse Nationale de Sécurité Sociale.

(2) J. MEYER et J. MALGRAS, Communication à l'Académie de Médecine, 137, 26 mai 1953.

(3) J. MEYER, J. MALGRAS et R. SCHÆR, *Bull. Ass. Dipl. Microbiol.*, Nancy, 52, 1953.

(4) DESNUELLE, CONSTANTIN et BALDY, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 37, 1955, p. 285.

(5) WILLSTÆTTER et WALDSCHMIDT-LEITZ, *Z. physiol. Chem.*, 123, 1922, p. 132.

(6) WILLSTÆTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ et HESSE, *Z. Physiol. Chem.*, 125, 1923, p. 115; 126, 1923, p. 143.

(7) VOGEL et LÆVERENZ, *Z. physiol. Chem.*, 234, 1935, p. 176.

(Laboratoire de Microbiologie, Faculté de Pharmacie, Strasbourg.)

BIOLOGIE. — *Les myofilaments de la cellule myoépithéliale. Étude au microscope électronique.* Note (*) de M^{lle} FRANÇOISE HAGUENAU, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours d'une étude systématique des cancers du sein chez la Femme, nous avons été amenée à examiner une vingtaine de glandes mammaires normales ou hyperplasiques dont la structure a révélé des détails cytologiques d'un grand intérêt ⁽¹⁾, ⁽²⁾. Un des éléments cellulaires sur lequel porte particulièrement l'hyperplasie est incontestablement la cellule myoépithéliale.

Cette cellule qui a été l'objet de nombreuses discussions est, grâce au microscope électronique, connue maintenant dans ses moindres détails ⁽³⁾. Outre sa localisation entre la membrane basale et les cellules épithéliales, quatre caractères la distinguent qui permettent de la reconnaître d'emblée : l'aspect clair de son cytoplasme, pauvre en organites cellulaires, les incisures de son noyau à chromatine distribuée de façon homogène, la présence de nombreux prolongements cytoplasmiques dont l'intrication quelquefois extraordinaire peut réaliser des aspects pseudo-syncytiaux, enfin, et surtout, la présence dans le cytoplasme de fins filaments dont les caractères sont ceux des myofilaments de la cellule musculaire lisse.

Ce sont ces « myofilaments » qui nous concernent plus particulièrement ici. Ils peuvent occuper une zone plus ou moins importante du cytoplasme. Lorsqu'ils ne sont pas très développés, ils s'orientent volontiers parallèlement à la membrane basale et se situent alors dans la portion du cytoplasme comprise entre celle-ci et le noyau, mais ils peuvent aussi occuper tout le cytoplasme et le plus souvent, n'offrent pas d'orientation particulière (*fig. 1*). Ces myofilaments qui mesurent environ 50 à 80 Å d'épaisseur ne sont pas toujours facilement discernables les uns des autres et la plupart du temps, ils forment un amas « cotonneux », où l'on reconnaît comme dans le muscle lissé en général ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾ des mouchetures très osmiophiles disposées sans ordre et sur l'interprétation desquelles la lumière n'est pas faite.

Certains auteurs ⁽³⁾ cependant, s'étaient demandé s'il ne pouvait pas s'agir d'éléments répondant à la bande Z du muscle strié. Or, à cette question, nous pensons pouvoir apporter une réponse affirmative grâce à un cas particulier de tumeur mammaire. Les cellules de cette tumeur contenaient presque toutes des formations fibrillaires telles que celle illustrée dans la figure 2. Dans cette image, l'organisation régulière de la structure est manifeste. Il s'agit de deux lignes sombres très osmiophiles finement striées transversalement et dont la largeur moyenne est de 0,1 μ . De part et d'autre de ces bandes osmiophiles une substance beaucoup moins dense et d'aspect cotonneux paraît en continuité avec elles. Or, l'apparence

PLANCHE I.

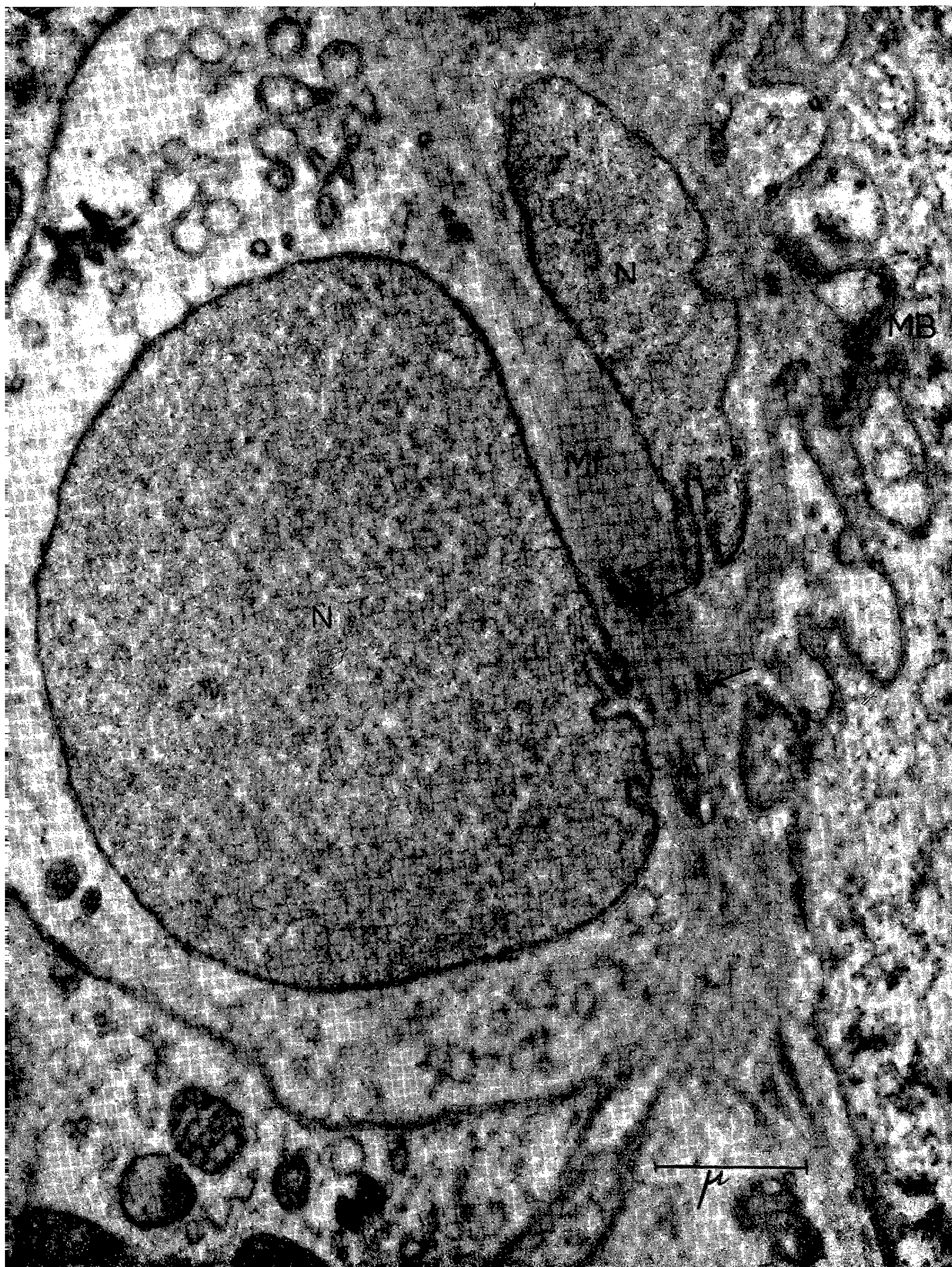


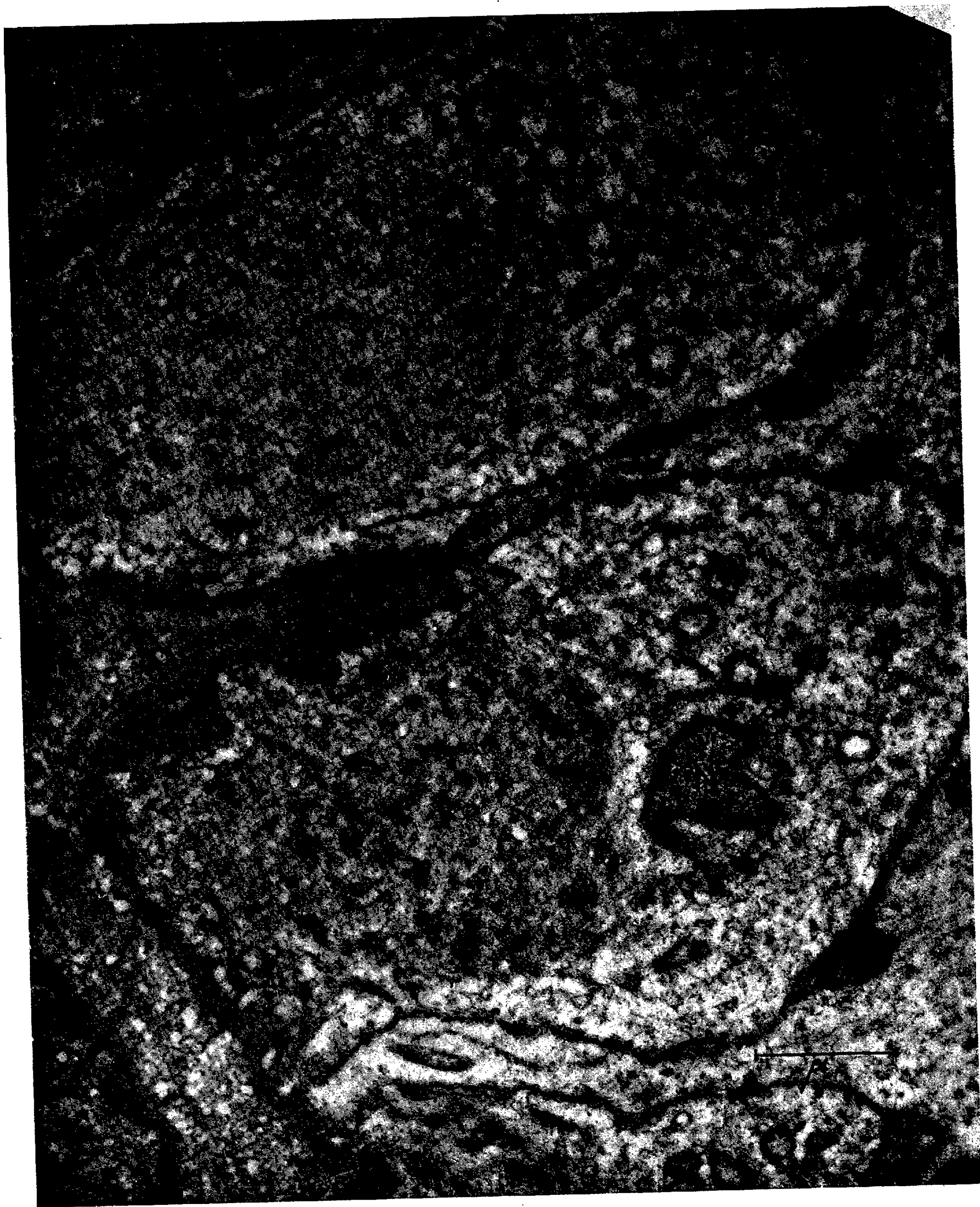
PLANCHE II.



PLANCHE III.



PLANCHE IV.



de cette sorte de ruban fibrillaire est absolument comparable à celui d'une bande I d'un muscle strié avec sa bande Z centrale. Et tout comme dans certains muscles striés, les myofilaments très visibles dans la bande A adjacente prennent un aspect contonneux dans la zone claire de la bande I [voir par exemple les belles images de Fawcett et Selby ⁽⁷⁾ sur le muscle cardiaque de la Tortue]. Mais, fait intéressant, cette organisation régulière n'est pas toujours conservée et dans certaines cellules on peut la voir qui progressivement se perd. Dans la figure 3, la bande I a subi une modification qui a entraîné une fragmentation de la bande Z. Déjà certains de ces éléments (*fig. 3*) apparaissent comme les mouchetures des myofilaments lisses : on peut imaginer qu'à un degré de plus, il ne reste plus trace d'organisation. L'aspect typique de la musculature lisse est alors réalisé (*fig. 4*). Nous aboutissons ainsi à la conclusion que les images de myofilaments avec leurs mouchetures correspondent à des bandes I et Z d'une musculature striée, morcelée, fragmentée. Il y aurait donc une relation fondamentale entre muscles striés et muscles lisses du moins en ce qui concerne certaines des unités élémentaires qui les composent. Cette idée a d'ailleurs été discutée par d'autres auteurs ⁽⁸⁾, ⁽⁹⁾. Les faits constatés ici nous paraissent montrer ce rapport. Ils indiquent que la contraction musculaire est en tous cas le fait de la bande I avec sa bande Z et apportent ainsi un élément important aux discussions sur le rôle respectif des différentes zones des muscles striés dans le phénomène de la contraction musculaire en général.

EXPLICATION DES PLANCHES.

PLANCHE I.

Image typique d'une cellule myoépithéliale (glande mammaire de la femme). Le noyau de la cellule était polybé de sorte qu'il a été coupé en deux points (N). Entre la membrane basale (M. B.) et le noyau, les myofilaments (Mf.) sont caractéristiques avec leur aspect cotonneux et quelques mouchetures osmiophiles. Noter l'aspect clair du cytoplasme et la pauvreté en organites cellulaires. (G \times 27 200.)

PLANCHE II.

Aspect caractéristique d'une des formations incluses dans le cytoplasme des cellules épithéliales. Les bandes osmiophiles ont tous les caractères de la bande Z d'un muscle strié et réalisent avec les zones claires qui la bordent une bande I. Comparer par exemple avec la figure 6 de Fawcett et Selby (*loc. cit.*) N, noyau; M, mitochondrie; M. C., membrane cellulaire. (G \times 46 000.)

PLANCHE III.

L'un, parmi les aspects que peuvent revêtir les formations musculaires. L'ordination est perdue et la bande Z est fragmentée. Prise isolément, la portion droite de cette formation a la même structure qu'un muscle lisse. N, noyau; M, mitochondrie. (G \times 30 700.)

PLANCHE IV.

Aspect caractéristique de deux cellules myoépithéliales (glande mammaire hyperplasique). La musculature lisse est très développée; M. B., membrane basale envoyant des invaginations papilliformes vers l'intérieur du lobule glandulaire. (G \times 25 500.)

- (*) Séance du 22 juin 1959.
(1) F. HAGUENAU, *Pathologie et Biologie*, 7, 1959, p. 989-1015.
(2) F. HAGUENAU, *Bulletin Cancer* (sous presse).
(3) E. LANGER et S. HUHN, *Z. Zellforsch.*, 47, 1958, p. 507-516.
(4) H. GANSLER, *I. Europäischer Kongress f. Elektromikroskopie*, Stockholm, 1956.
(5) E. LINDNER, *Beitr. path. Anat.*, 117, 1957, p. 1-16.
(6) R. CAESAR, G. A. EDWARDS et H. RUSKA, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 3, 1957, p. 867-877.
(7) D. FAWCETT et C. SELBY, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 63-72.
(8) J. HANSON, *J. Biochem. Biophys. Cytol.*, 3, 1957, p. 111-121.
(9) F. W. SCHLOTE, *Z. Naturforsch.*, 12, 1957, p. 647-653.

(Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine.)

BIOLOGIE. — *Sur la régénération postérieure de l'Annélide Dasychone lucullana (delle Chiaje)*. Note (*) de M^{lle} ANNIE DURAND, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'Annélide Sabellide *Dasychone lucullana* possède constamment huit segments thoraciques (un prothoracique et sept thoraciques proprement dits). A la suite d'une section transversale dans la portion postérieure de la région thoracique, la régénération postérieure fournit un pygidium, un nombre de segments thoraciques qui restitue en général exactement le nombre normal, enfin des segments abdominaux. Un fragment de thorax limité par deux sections transversales régénère en arrière le nombre de segments thoraciques qui a été amputé. Chaque niveau du thorax conserve donc ses propriétés spécifiques. Exceptionnellement, j'ai cependant observé, à la suite de segments thoraciques normaux, la régénération d'un ou deux segments thoraciques supplémentaires ou de segments portant deux bouquets de soies par parapode sans uncini, ou de segments à caractère thoracique d'un côté, abdominal de l'autre.

Dans la portion antérieure de la région thoracique, la régénération postérieure est plus lente et la mortalité par défaut de cicatrisation plus fréquente. En avant de la limite du 2^e et du 3^e segment thoracique, il n'y a jamais de régénération bien que certains fragments puissent cicatriser et être conservés assez longtemps. Il est à noter que la région de deux segments thoraciques incapable de régénération caudale coïncide avec la « région céphalique de régénération » seule reproduite par épimorphose dans la régénération antérieure.

Dans la région abdominale, la régénération postérieure est constante et plus rapide que dans la région thoracique.

L'étude histologique montre que, quel que soit le niveau de la section, thoracique ou abdominal, la blessure se ferme rapidement par affrontement direct de l'épiderme à l'endoderme et rétablissement d'un anus. Du côté ventral, l'épiderme dédifférencié cicatriciel se distingue des parties intactes par l'absence d'épaississement dermo-glandulaire sous-jacent. Au bout de deux jours, cet épiderme cicatriciel, toujours bien reconnaissable à la présence de granulations d'un pigment insoluble, acquiert un cytoplasme basophile et de gros noyaux à gros nucléoles. Cette transformation débute par la ligne médiane ventrale, à l'extrémité des chaînes nerveuses sectionnées, et se propage vers le dos. Les tissus mésodermique et endodermique ne présentent encore à ce moment que des phénomènes de dédifférenciation.

Au bout de quatre jours, des mitoses sont visibles dans l'épiderme fortement activé. Le mésoderme présente alors, au niveau des chaînes nerveuses, un début de basophilie.

Six jours après la section, les lobes pygidiaux sont différenciés. Dans

l'épiderme, la basophilie et l'activité nucléaire s'atténuent au niveau du pygidium, mais subsistent plus avant, du côté ventral, au niveau de la zone de bourgeonnement de nouveaux sétigères. A ce niveau, le mésoderme ventral est également actif et montre des mitoses. Mais les deux feuillets demeurent toujours bien distincts. Chez *Dasychone* comme chez *Nereis massiliensis* ⁽¹⁾ ou *Polydora flava* ⁽²⁾, chaque feuillet du régénérat provient du feuillet ancien correspondant.

J'ai étudié les transformations histologiques qui suivent la cicatrisation après une section dans la région antérieure du thorax où il n'y a jamais de régénération caudale. Trois jours après la section, la blessure s'est fermée par le processus habituel et l'on observe dans l'épiderme ventral, à l'extrémité des chaînes nerveuses, une basophilie et une activité comparables à celles qui se manifestent aux niveaux plus postérieurs. Mais cette réaction épidermique n'est jamais suivie de transformations mésodermiques. Dix jours après la section, l'activité épidermique s'est propagée du côté dorsal et a fourni un épaissement ventral; mais le mésoderme est toujours inactif.

L'absence du pouvoir de régénération caudale dans la région antérieure du corps n'est donc pas imputable ni à une incapacité morphogénétique de l'ectoderme, ni à un défaut d'activité du système nerveux : elle semble liée à un défaut de réactivité des tissus mésodermiques dans cette région. L'évolution normale d'un régénérat implique vraisemblablement des influences réciproques entre les tissus ectodermique et mésodermique actifs.

En résumé, la régénération caudale du Sabellide *Dasychone lucullana* débute à tous les niveaux par une réaction de l'épiderme cicatriciel qui devient basophile devant l'extrémité sectionnée des chaînes nerveuses et fournira finalement les tissus ectodermiques du régénérat. Aux niveaux antérieurs où il n'y a pas de régénération caudale, cette activation épidermique se produit néanmoins dans le délai normal, mais elle n'est pas suivie d'une réaction des éléments mésodermiques.

(*) Séance du 29 juin 1959.

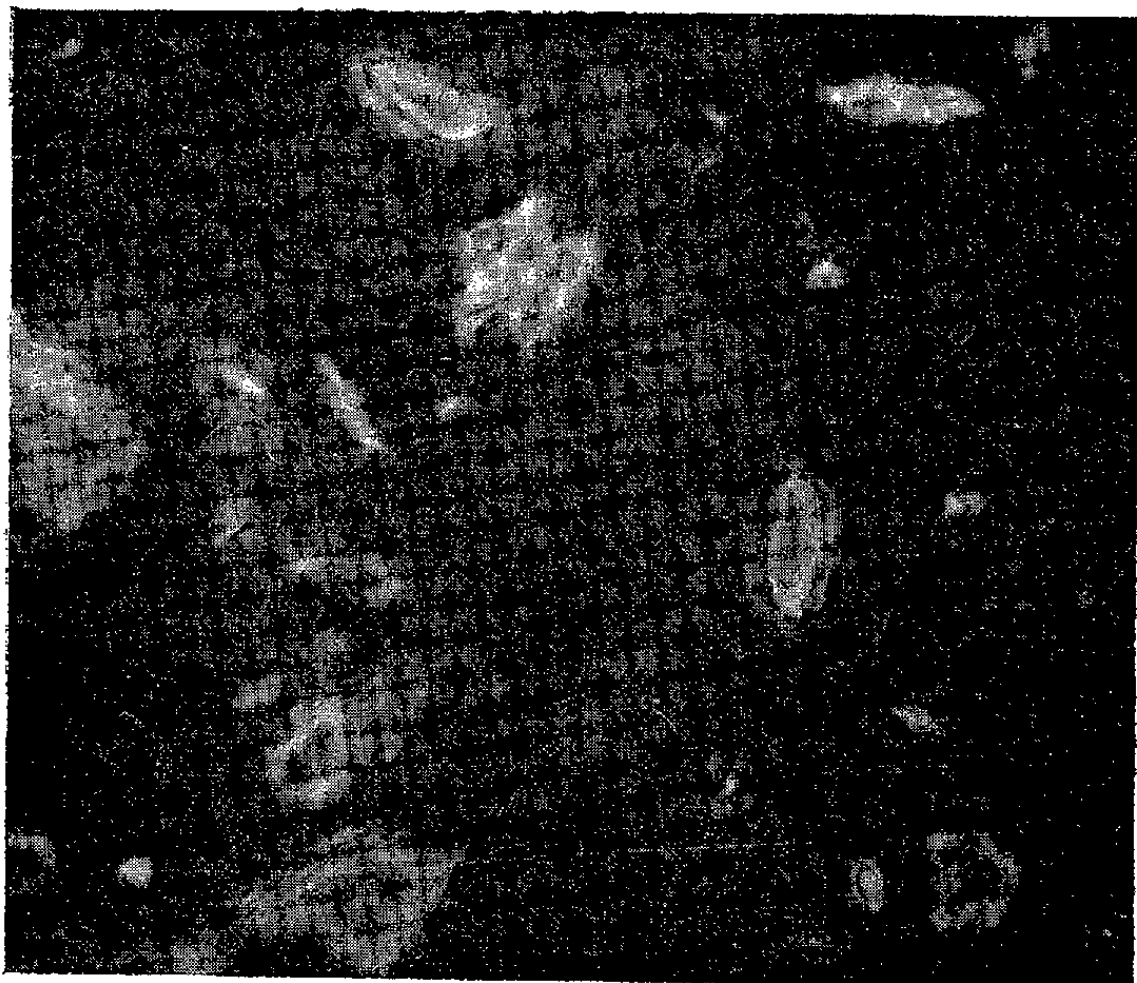
(1) S. SICARD-BRUSLE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1668.

(2) Y. THOUVENEY, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 137.

BIOLOGIE. — *Sur la présence, dans la gelée royale, de corps biréfringents en lumière polarisée.* Note de M^{me} **LUCIE RANDOIN** et M. **PIERRE BRUN**, présentée par M. René Fabre.

En examinant au microscope polarisant des échantillons de gelée royale de diverses provenances géographiques, les auteurs ont découvert des corps d'aspect plus ou moins ellipsoïdal en forme de navettes, présentant une biréfringence caractéristique qu'ils n'ont retrouvée ni dans le miel, ni dans le pollen. Ils donnent de ces corps biréfringents une description détaillée.

A l'examen microscopique direct, nous avons acquis la certitude, après de très nombreuses observations, que la gelée royale naturelle, examinée telle quelle, présentait d'une manière constante des amas de substances d'apparence cryptocristalline.



Avant d'entreprendre, sur ces substances, des études systématiques, tant du point de vue physicochimique et chimique que du point de vue biologique, nous avons poursuivi nos observations en lumière polarisée, en nicols croisés, et nous avons alors découvert des corps de forme plus ou moins ellipsoïdale, ayant souvent l'aspect de navettes, baignant dans un produit amorphe dont l'indice de réfraction est légèrement supérieur. Ces corps sont caractérisés par une biréfringence qui fait apparaître deux zones.

L'une de ces zones est centrale; elle est approximativement ellipsoïdale, de coloration homogène, — bleu verdâtre dans nos conditions d'observation —, irisée sur les bords; le centre, de teinte plus ou moins foncée, a souvent un bel aspect de vitrail.

La seconde zone, qui est périphérique, est d'un jaune extrêmement lumineux; parfois elle se présente divisée en deux sous-zones par une bande sombre, également ellipsoïdale.

Ces deux zones sont généralement séparées par un liséré noir tranchant d'une manière nette sur la coloration brun foncé du reste du champ. La reproduction photographique qui accompagne ce texte ne donne qu'une faible idée de l'aspect, si caractéristique, de ces corps biréfringents.

Parallèlement et jusqu'à présent, les examens microscopiques en lumière naturelle et en lumière polarisée pratiqués sur d'autres substances participant à la vie des abeilles — telles que le pollen et le miel —, ne nous ont jamais montré, dans nos conditions habituelles d'observation, l'existence de corps semblables à ceux que nous venons de décrire.

En conclusion, nous pensons pouvoir déjà affirmer que nos constatations relatives à la gelée royale ont un caractère de généralité, car nous les avons faites successivement sur trente échantillons provenant de diverses régions de la France (Seine, Seine-et-Oise, Eure, Eure-et-Loir, Loiret, Ain, Rhône, Savoie, Gironde, Basses-Pyrénées), ainsi que sur trois échantillons en provenance du Brésil. Ce fait inattendu, dont nos recherches en cours montreront peut-être l'importance et les répercussions possibles, en en confirmant la généralité, nous a incités à communiquer, dès maintenant, les détails qui figurent dans la présente Note.

(Laboratoire de Recherches
de l'Institut Scientifique d'Hygiène alimentaire, 16, rue de l'Estrapade, Paris, 5^e.)

GÉNÉTIQUE. — *Transfert de caractères génétiques par incorporation au facteur sexuel d'Escherichia coli*. Note de MM. **FRANÇOIS JACOB** et **EDWARD A. ADELBERG**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

De petits segments du chromosome bactérien peuvent être incorporés au facteur sexuel F. Ces unités sont transmissibles à haute fréquence aux bactéries F⁻ qui deviennent hétérogénotes pour le segment chromosomique considéré. Ce nouveau processus de transfert génétique, par incorporation d'un segment chromosomique bactérien dans l'épisome sexuel rappelle celui de la transduction par le phage.

Chez *Escherichia coli* K 12 la différenciation des bactéries donatrices (F⁺ ou Hfr) et réceptrices (F⁻) est sous la dépendance d'un facteur sexuel F ⁽¹⁾ qui est un épisome ⁽²⁾ : chez les bactéries F⁺, le facteur F est un élément génétique autonome, indépendant du chromosome bactérien ⁽³⁾, tandis que chez les bactéries Hfr, il est intégré et fixé à l'extrémité distale du chromosome ⁽⁴⁾.

A partir d'une souche Hfr ont été isolés des variants chez lesquels le facteur F semble être retourné à l'état autonome, car il est transmissible à haute fréquence aux bactéries F⁻. Il a cependant conservé le souvenir du site chromosomique qu'il occupait dans la souche Hfr originelle : alors que les souches F⁺ sauvages produisent des Hfr rares et de types différents, ces variants produisent des Hfr fréquents et toujours du même type, injectant leurs déterminants dans le même ordre que la souche Hfr originelle ⁽⁵⁾. Tout se passe comme si le facteur F de la souche Hfr originelle avait, par recombinaison génétique, prélevé un segment du chromosome bactérien sur lequel il était fixé, puis était devenu autonome. La présence de ce segment dans la nouvelle unité F ainsi formée lui conférerait le pouvoir de s'apparier spécifiquement avec la région homologue du chromosome bactérien. Si cette hypothèse est exacte, il doit être possible, à partir de souches Hfr, d'isoler des variants F⁺ ayant incorporé des déterminants voisins du point de fixation de l'épisome sexuel et formant ainsi des unités nouvelles, transmissibles à haute fréquence par conjugaison.

Dans les croisements entre bactéries Hfr et F⁻, l'extrémité terminale du chromosome Hfr ne commence à pénétrer dans les bactéries F⁻ que 120 mn après le début de la conjugaison. Cependant, dans des expériences de conjugaison interrompues à temps variables, mettant en jeu des bactéries F⁻ Lac⁻ et une souche Hfr Lac⁺, chez laquelle le facteur F paraît fixé très près du dernier caractère connu Lac⁺, de très rares recombinaisons ont été obtenus qui avaient reçu trop tôt le caractère terminal Lac⁺ du parent Hfr. Certains de ces recombinaisons présentent des propriétés remarquables. 1° Ils ont reçu du parent Hfr exclusivement le facteur sexuel et le caractère terminal Lac⁺. 2° Ils sont instables et même après dix réisolements, ségrègent, à raison d'environ 1 par 1000 divisions, des bactéries présentant le phénotype Lac⁻ du parent F⁻. Ces recombinaisons

possèdent donc les deux allèles parentaux de la région Lac : ils sont *hétérogénotes*, à la façon des bactéries transduites par le phage λ -gal (⁶). 3° Croisés avec des bactéries $F^- Lac^-$, ces recombinants transfèrent simultanément à très haute fréquence (50 % ou plus) le facteur F et le caractère Lac^+ . La cinétique du transfert, dans des conjugaisons interrompues ou non est similaire à celle observée pour le transfert du facteur F dans les croisements $F^+ \times F^-$. Les bactéries F^- , ayant reçu F et Lac^+ , produisent des clones purs, chez lesquels l'ensemble des bactéries contient F et Lac^+ , qui ne ségrègent pas comme les caractères chromosomiques transmis par le parent Hfr dans un croisement $Hfr \times F^-$. Le facteur F et le caractère Lac^+ se comportent comme une seule unité $F-Lac^+$. 4° Ces recombinants sont également capables de transmettre, mais avec une fréquence dix fois moindre, les caractères chromosomiques selon la même séquence que le parent Hfr originel. Le transfert de $F-Lac^+$ semble indépendant de celui des autres marqueurs. 5° Les bactéries qui, par conjugaison avec de tels recombinants, ont acquis l'élément $F-Lac^+$ se comportent de façon analogue : elles sont *hétérogénotes*, transmettent à haute fréquence $F-Lac^+$ et, à plus faible fréquence, la même séquence de caractère que le Hfr ancestral. L'élément $F-Lac^+$ peut ainsi être transmis en série, et sa présence confère à l'hôte des propriétés particulières. 6° Les bactéries hébergeant une telle unité ségrègent de nombreux types, quant au caractère Lac et au type sexuel. L'analyse préliminaire a permis d'isoler des *homogénotes*, hébergeant un élément $F-Lac^-$, des souches stables, Lac^+ ou Lac^- qui peuvent être soit Hfr stable, soit F^- . 7° Le facteur $F-Lac$ contient les trois cistrons impliqués dans le métabolisme du lactose, gouvernant respectivement la synthèse de la β -galactosidase, de la β -galactoside perméase et du répresseur assurant la régulation du système (⁷). Il ne contient aucun des autres déterminants connus les plus proches. Enfin, il peut être transmis à certaines Shigelles et Salmonelles.

A partir d'une autre souche Hfr, chez laquelle le facteur F est intégré près du locus proline, un variant a été isolé qui héberge un facteur $F-Pro$, présentant des propriétés analogues à celles du facteur $F-Lac$. Il semble donc qu'un segment quelconque du chromosome bactérien et le facteur F puissent s'associer et constituer une unité de reproduction et de transmission. Ce processus de transfert génétique par incorporation de caractères bactériens dans l'épisome sexuel est comparable à celui de la transduction par le phage. Il suggère que tout élément épisomique peut, durant sa phase intégrée, échanger des éléments génétiques avec le segment du chromosome voisin du site où il est attaché et qu'ainsi, tout élément du chromosome bactérien peut devenir constituant d'un épisome et en partager les propriétés.

(1) L. L. CAVALLI-SFORZA, J. LEDERBERG et E. M. LEDERBERG, *J. Gen. Microb.*, 8, 1953, p. 89; W. HAYES, *J. Gen. Microb.*, 8, 1953, p. 72.

- (²) F. JACOB et E. L. WOLLMAN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 154.
- (³) J. LEDERBERG, *Abstracts 7^e Cong. Intern. Microb.*, 1958, p. 59; E. L. WOLLMAN et F. JACOB, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 536.
- (⁴) F. JACOB et E. L. WOLLMAN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1840.
- (⁵) E. A. ADELBERG et S. N. BURNS, 1959 (sous presse); F. JACOB (inédit).
- (⁶) M. L. MORSE, E. M. LEDERBERG et J. LEDERBERG, *Genetics*, 41, 1956, p. 142.
- (⁷) A. B. PARDEE, F. JACOB et J. MONOD, *J. Mol. Biol.*, 1959 (sous presse).
- (⁸) Ce travail a bénéficié de l'aide du « Jane Coffin Childs Memorial Fund ».

BIOCHIMIE. — *Sur la nature chimique des substances qui stimulent la formation des enzymes respiratoires chez la levure.* Note de MM. **PIOTR SŁONIMSKI**, **JACQUES DEFAYE**, **JEAN ASSELINEAU** et **EDGAR LEDERER**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Un traitement acide de l'amidon ou du D-glucose, conduit à une « fraction A » contenant un ou plusieurs oligosaccharides qui stimulent l'adaptation respiratoire de la levure. L'hydrolyse de cette fraction donne du D-glucose et du 2,5-anhydro-L-idose (II); ce dernier est également actif bien qu'à un degré moindre que la « fraction A ».

On sait que l'oxygène moléculaire induit chez la levure de boulangerie (*Saccharomyces cerevisiæ*) la formation du système enzymatique de la respiration terminale qui comporte, entre autres, les cytochromes *a*, *b* et *c*, la cytochrome oxydase, la succino- et la L-lactico-cytochrome *c* réductase ⁽¹⁾. Pour que la biosynthèse de ces enzymes respiratoires puisse avoir

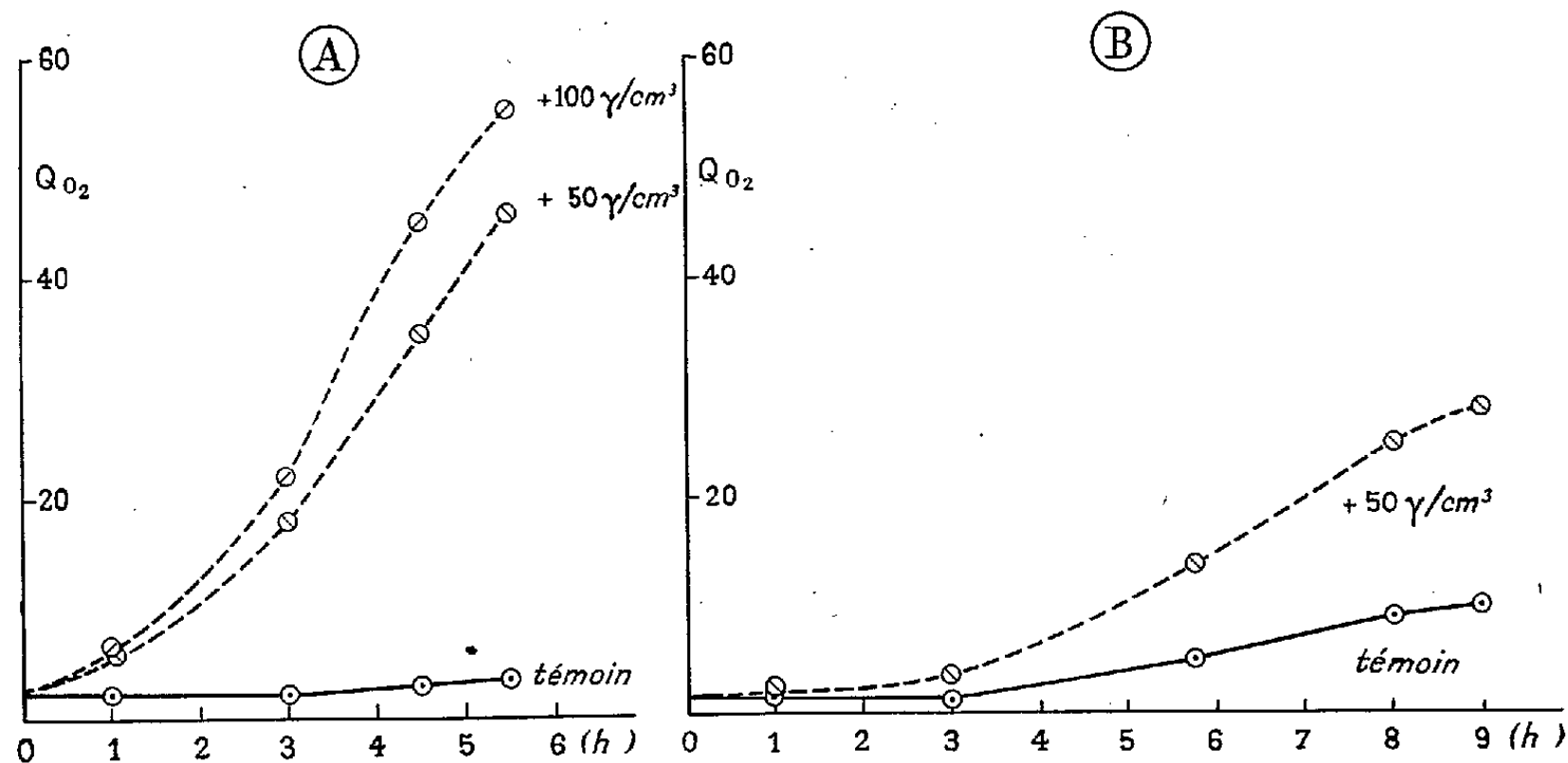


Fig. 1. — Stimulation de l'adaptation respiratoire par la « fraction A » (A) et par le 2,5-anhydro-L-idose (II) (B). En abscisse : durée d'adaptation en heures; en ordonnée : vitesse de respiration des cellules intactes (en μl d'oxygène par h et par mg de protéines). Adaptation de la souche Yeast Foam, « grande », à 28°, en tampon phosphate-succinate-phthalate, pH 4,5, glucosé à 20 mg/ml.

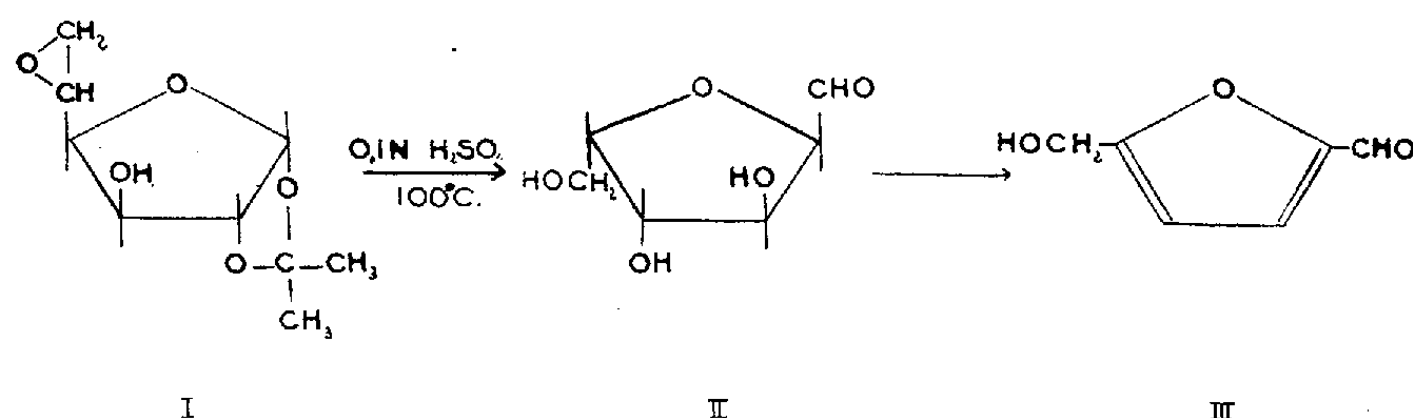
lieu en absence d'une source d'azote assimilable exogène et en absence de multiplication cellulaire, il faut que la levure [de génotype « grande » ⁽²⁾] soit dans un état physiologique particulier que nous appelons « état adaptable ». L'adaptation respiratoire, mesurée par l'accélération de la vitesse de respiration des cellules intactes aérées dans du tampon glucosé, est très lente lorsque les cellules proviennent d'une culture en phase exponentielle de croissance anaérobie, et rapide lorsqu'elles proviennent d'une culture en phase stationnaire ⁽¹⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾.

Il a été signalé précédemment ⁽³⁾ que des impuretés présentes dans certaines préparations commerciales de sucres stimulent considérablement

l'adaptation respiratoire d'une levure qui se trouve dans un état non adaptable. Le terme de « Cofacteur E » a été proposé pour ces substances; celles-ci n'ont pratiquement pas d'action sur la vitesse de respiration d'une levure complètement adaptée, ni sur la vitesse d'adaptation respiratoire d'une levure complètement adaptable ⁽³⁾.

Nous donnons ici les premiers résultats sur la préparation et l'identification partielle de substances ayant l'activité de « cofacteur E ». Nous avons trouvé que l'amidon ou le D-glucose, traités par l'acide sulfurique concentré ou dilué (jusqu'à 0,2 N) donnent, après chromatographies successives sur papier (Solvants 1, puis 2) ⁽⁶⁾, une « fraction A » active qui ne migre pas et qui contient un ou plusieurs oligosaccharides. Elle est constituée par une substance d'aspect vitreux et obtenue avec un rendement de l'ordre de 0,01 %.

Comme on le voit sur la figure 1 A, la « fraction A », ajoutée au début de l'adaptation, stimule considérablement la formation des enzymes respiratoires. Le maximum de stimulation est atteint à des concentrations de l'ordre de 100 µg/ml et une stimulation mesurable est produite par une concentration de 3 µg/ml. L'hydrolyse acide de la « fraction A » conduit à deux substances, l'une de R_f 0,18, l'autre de R_f 0,23 (solvant 1). La première est du glucose, la seconde a été identifiée au 2,5-anhydro-L-idose (II) par les propriétés suivantes : même R_f , même coloration rose avec le phthalate acide d'aniline, même réaction de Schiff positive (indiquant un groupement aldéhyde libre), et facile déshydratation en 5-hydroxyméthylfurfural (III) (R_f 0,82 dans le solvant 1) par traitement acide.



Dekker et Hashizume ⁽⁷⁾ ont récemment obtenu le 2,5-anhydro-L-idose (II) par hydrolyse acide ménagée du 5,6-anhydro 1,2-isopropylidène-D-glucose (I). Le 2,5-anhydro-L-idose (II) obtenu directement à partir du D-glucose par traitement acide, ainsi que le 2,5-anhydro-L-idose préparé selon Dekker et Hashizume ⁽⁷⁾ et purifié par deux chromatographies successives sur papier (solvants 1 et 2), possèdent une activité, bien que plus petite que celle observée avec la fraction A (fig. 1 B).

Les substances suivantes éprouvées à des concentrations de 0,5 à 1 mg/ml sont dépourvues d'activité de « cofacteur E » : D-glucose, D-ribose, D- et L-arabinose, D-xylose, D- et L-érythrose, L-thréose, L-fucose, L-rhamnose, 2-désoxy-D-ribose, D-glucose-6-phosphate, glycogène, amidon, héparine,

poly-ribose ⁽⁸⁾, poly-glucose ⁽⁹⁾, 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose, 1,6-anhydro- β -D-glucofuranose, 3,6-anhydro- β -D-glucofuranose, 1,2-anhydro- β -D-glucopyranose, *méso*-inositol, L-érythritol, alcool furfurylique, furfural, 5-hydroxyméthylfurfural (III), lactone de l'acide D-gluconique, acide *méso*-tartrique, acide glyoxylique, Tween 80.

Le 1,2-isopropylidène 5,6-anhydro- α -D-glucofuranose (I), produit de départ dans la synthèse du 2,5-anhydro-L-idose (II) selon Dekker et Hashizume ⁽⁷⁾ est dépourvu d'activité, de même que le 1,2-isopropylidène-D-glucose et le 1,2,5,6-di-isopropylidène-D-glucose.

(¹) P. P. SLONIMSKI, *Adaptation respiratoire : développement du système hémoprotéique induit par l'oxygène* (Proc. 3rd Int. Congr. Biochem., Academic Press, New York, 1956, p. 242-252).

(²) B. EPHRUSSI, *Nucleo-cytoplasmic relations in microorganisms*, Oxford, University Press, 1953.

(³) P. P. SLONIMSKI et H. DE ROBICHON-SZULMAJSTER, *Ciba Found. Symp. on Drug Resistance*, 1957, p. 210-230.

(⁴) A. LINDENMAYER et R. W. ESTABROOK, *Arch. Biochem. Biophys.*, 78, 1958, p. 66.

(⁵) C. RAUT-HEBB et J. SLEBODNIK, *Exp. Cell Research*, 14, 1958, p. 286.

(⁶) Solvant 1 : Butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 5); solvant 2 : Pyridine-acétate d'éthyle-eau (2 : 2 : 1).

(⁷) C. A. DEKKER et T. HASHIZUME, *Arch. Biochem. Biophys.*, 78, 1958, p. 348.

(⁸) J. ASSELINEAU et J. DEFAYE, Résultats inédits.

(⁹) F. MICHEEL et W. GRESSER, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 1214.

(Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette,
Seine-et-Oise
et Institut de Biologie physicochimique, Paris.)

MICROBIOLOGIE. — *L'influence d'un chauffage ou d'une irradiation γ des spores de Bacillus subtilis sur leur germination* ⁽¹⁾. Note de M. JEAN HERMIER, présentée par M. René Fabre.

Un traitement des spores de *Bacillus subtilis* SJ 2 par la chaleur ou les rayonnements γ active leur germination mais inhibe leur croissance post-germinative.

La germination de la spore bactérienne se décompose en deux phases : la première, ou germination proprement dite, est caractérisée en particulier par la disparition de la thermorésistance et l'aptitude à se colorer par le bleu de méthylène, tandis que la seconde, ou croissance post-germinative, comprend les étapes qui conduisent de la spore germée à la première division cellulaire.

Dans une Note précédente ⁽²⁾, nous avons montré que le pourcentage de spores de *Bacillus subtilis* SJ 2, capables de former des colonies en milieu gélosé, passait par un maximum quand on faisait varier la durée de préchauffage auquel les spores étaient préalablement soumises. Nous avons repris cette étude dans le but de déterminer si la portion décroissante de la courbe — au-delà du maximum — correspondait à une inhibition de la germination ou seulement à une inhibition de la croissance post-germinative et nous avons mesuré le pourcentage de germination en milieu liquide (par coloration au bleu de méthylène).

Le chauffage et la germination des spores s'effectuent en tampon phosphate M/15 pH 7,0. On met 10^9 spores préchauffées à 100° C en suspension dans 5 ml de tampon contenant l'un des agents de germination suivants : L-valine, 0,1 M; L-alanine, 0,01 M; glucose, 0,01 M. Après une incubation de 12 h à 30° C, la germination est mesurée par le pourcentage de spores colorables par le bleu de méthylène ⁽³⁾. Les pourcentages en fonction de la durée du préchauffage sont comparés (tableau I) avec ceux des spores

TABLEAU I.

Milieu de germination.	Pourcentage de germination, après chauffage à 100° C pendant						
	0 mn.	10 mn.	30 mn.	60 mn.	120 mn.	180 mn.	240 mn.
L-valine.....	45	70	82	70	70	80	70
L-alanine.....	2,5	68	65	59	68	72	81
Glucose.....	1,5	11	22	27	26	31	28
Milieu S.....	2,5	7	21	12	1,4	0,2	0,01
Milieu SA.....	4,5	45	52	35	2,4	0,3	0,01

capables de former des colonies dans les milieux gélosés synthétiques S et SA déjà décrits ⁽²⁾ et qui contiennent, comme agents de germination, le glucose pour le milieu S, le glucose et la L-alanine pour le milieu SA.

Le pourcentage de germination dans la L-valine n'est que peu modifié par un préchauffage des spores, quelle que soit la durée de ce dernier. Donc la L-valine est un agent de germination pour les spores non préchauffées et la germination n'est pas inhibée par le préchauffage des spores; quand la durée du préchauffage est supérieure à 4 h, une fraction des spores devient colorable au bleu de méthylène, avant toute incubation en présence d'un agent de germination. Le pourcentage de spores ainsi immédiatement colorables augmente avec la durée du chauffage.

Quand la durée du préchauffage augmente, le pourcentage de germination dans la L-alanine ou le glucose, inférieur à 3 % quand les spores n'ont pas été chauffées, augmente jusqu'à 30 mn de préchauffage, puis reste constant. La comparaison des résultats, bleu de méthylène et milieux S et SA, montre que toutes les spores germées sont capables de donner naissance à une colonie pour des durées de chauffage inférieures à 60 mn; mais, pour les durées de chauffage supérieures, une fraction seulement de ces spores germées est capable de donner naissance à une colonie et cette fraction diminue quand la durée du chauffage augmente. Donc, un préchauffage des spores de 30 mn est indispensable pour obtenir une germination maximum en L-alanine ou en glucose, mais un préchauffage de plus longue durée, qui ne modifie pas ce phénomène d'activation de la germination, inhibe par contre la croissance post-germinative.

On sait que les spores, après avoir été soumises à un rayonnement ionisant, ne sont plus capables de donner naissance à des colonies en milieu gélosé. On a étudié l'effet d'une exposition des spores de la même souche aux rayonnements γ du ^{60}Co sur leur germination. Les techniques sont identiques, sauf que le chauffage est remplacé par une irradiation par une source de ^{60}Co (⁴). Le tableau II montre que les conséquences de l'irradiation sont les mêmes que celles du préchauffage avec une seule différence : l'activation de la germination n'apparaît que pour des doses très élevées, qui ont déjà un effet inhibiteur sur la croissance post-germinative : 2 mégarads quand les spores germent dans le glucose et 3 mégarads quand elles germent en L-alanine.

TABLEAU II.

Milieu de germination.	Pourcentage de germination, après irradiation aux doses (en mégarads) de					
	0,01.	0,1.	0,5.	1.	2.	3.
L-valine.....	36	34	53	47	44	60
L-alanine.....	2	2	2	2	2	70
Glucose.....	2	2	2	1	52	48
Milieu S.....	2,3	2,3	0,08	<0,01	<0,01	<0,01
Milieu SA.....	4,5	2,4	0,04	<0,01	<0,01	<0,01

En conclusion, ces résultats montrent que les recherches technologiques, sur l'inactivation des spores bactériennes par la chaleur ou par les rayon-

nements ionisants, doivent s'orienter vers l'étude des mécanismes responsables de la croissance post-germinative.

(¹) Avec la collaboration technique de M^{lle} Micheline Rousseau.

(²) J. HERMIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3298.

(³) J. F. POWELL, *J. Gen. Microbiol.*, 4, 1950, p. 330.

(⁴) L'irradiation des spores a été effectuée par la Société Conservatome.

(*Station Centrale de Recherches laitières
et de Technologie des Produits animaux, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas,
Seine-et-Oise.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Fréquence, hétérogénéité biochimique et hétérogénéité lysogénique des souches Vi positives du bacille typhique non lysotypables par la méthode de Craigie et Felix (groupe I + IV).* Note de M. **PIERRE NICOLLE**, M^{me} **GISELE DIVERNEAU** et M^{lle} **ANNE-MARIE DU PLESSIS**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le groupe I + IV de *Salmonella typhi*, qui comprend des souches Vi positives réfractaires à tous les phages de la lysotypie de Craigie et Felix, est particulièrement fréquent en Extrême-Orient (Vietnam et Cambodge). Son hétérogénéité biochimique et son hétérogénéité lysogénique permettent d'espérer qu'une lysotypie complémentaire pourra lui être utilement appliquée.

On peut identifier actuellement 56 lysotypes, parmi les souches Vi positives ⁽¹⁾ de *Salmonella typhi*, au moyen d'un nombre égal de préparations spécifiquement adaptées du bactériophage Vi II de Craigie.

Deux catégories de souches Vi positives échappent encore à la classification lysotypique : la première comprend des souches qui sont sensibles à beaucoup de phages sans qu'il soit possible de discerner, parmi ceux-ci, le phage spécifique ou le groupe de phages spécifiques (souches aliéno-sensibles). La seconde, le groupe I + IV, est formée de souches indifférentes à toutes les préparations adaptées du phage Vi II actuellement en usage et sensibles aux phages Vi I et IV. Dans ce groupe se trouvent, d'une part, des souches qui demeureront probablement toujours réfractaires à toutes les tentatives d'adaptation du phage Vi II et, d'autre part, des souches pour lesquelles des adaptations spécifiques pourront être obtenues tôt ou tard. Ce sont de futurs lysotypes en puissance ⁽²⁾.

Fréquence du groupe I + IV dans divers pays. — De 1948 à 1958, soit pendant une période de onze ans, le Centre Français de la Lysotypie Entérique a reçu 11487 souches de *Salmonella typhi* provenant de 32 pays disséminés dans les cinq parties du monde. Sur ce nombre, après essai des nouveaux phages spécifiques distribués en 1958 par le Laboratoire Central de Référence du Comité International de la Lysotypie Entérique, il nous est resté 582 souches, soit 5,06 %, sur lesquelles aucun des anciens et des nouveaux phages n'exerçaient d'action.

La fréquence des souches de ce groupe a varié dans des proportions importantes suivant les régions considérées. Ses pourcentages étaient relativement faibles en Europe : France (2,59 sur 1426 souches), Allemagne (5,61 sur 588 souches), Autriche (3,68 sur 733 souches), Espagne (3,06 sur 261 souches), Italie du Nord (1,05 sur 95 souches), Sardaigne (3 sur 100 souches), Grèce (2,39 sur 167 souches), Turquie (1,34 sur 297 souches); en Afrique du Nord : Maroc (3,63 sur 798 souches), Algérie (3,12 sur 224 souches), Tunisie (1,04 sur 768 souches) et en Afrique Noire : Sénégal (1,13 sur 442 souches), Congo Belge (0,49 sur 1406 souches); à Madagascar (0,14 sur 671 souches); en Amérique : Mexique (0,49 sur

201 souches), Venezuela (0,46 sur 213 souches), Pérou (2,17 sur 138 souches), sauf à Cuba (9,09 sur 22 souches).

Au contraire, ils étaient sensiblement plus élevés dans les trois pays d'Asie qu'il a été possible de prospecter ⁽³⁾ : l'Iran (12,18 sur 361 souches), le Vietnam (19,30 sur 1725 souches) et au Cambodge (13,04 sur 184 souches).

Le groupe I + IV n'a pas été trouvé dans les envois de quelques pays : Congo Français, Cameroun, Éthiopie, Martinique, Guadeloupe, Guyane, Tahiti, Nouvelle-Calédonie, Japon, Philippines (au total 667 souches).

Hétérogénéité biochimique des souches du groupe I + IV. — Comme certains lysotypes qui sont biochimiquement hétérogènes (A, B₂, 30, C₂ = 33, C₅, D₁, D₆, E₄, N, O, T, 28, 29), puisque certaines de leurs souches attaquent le xylose (chimiotype I de Kristensen), tandis que d'autres ne l'attaquent pas (chimiotype II), et à l'inverse d'autres lysotypes qui sont biochimiquement homogènes ou presque homogènes, soit que leurs souches appartiennent en général au chimiotype I (B₁, C₁ et sa variété centre africaine, C₄, D₂, D₄, E₁, E₂, E₃, E₇, E₉, F₁, F₂, G, H, J, L₁, L₂, 25, 26, 34, 35, 36, 37, 38), soit qu'elles appartiennent généralement au chimiotype II (M, 40, 42), le groupe I + IV s'est montré hétérogène dans ses propriétés biochimiques : sur 432 souches éprouvées, de provenances diverses, le pourcentage du chimiotype I a été de 81,94 et celui du chimiotype II, de 18,05.

Les pourcentages des chimiotypes I et II des souches du groupe I + IV ont varié suivant les pays : le chimiotype I l'emportait sur le chimiotype II en Iran (57,69 contre 42,31 pour 26 souches), au Vietnam (92,81 contre 7,19 pour 264 souches) et surtout au Cambodge (95,83 contre 4,17 pour 24 souches). Au contraire, le chimiotype II prédominait en Allemagne (80 contre 20 pour 20 souches) et au Maroc (92 contre 8 pour 25 souches).

Hétérogénéité de l'état lysogène. — D'autre part, une étude rapide de la lysogénéité des mêmes souches a permis de subdiviser provisoirement le groupe I + IV en deux sous-groupes : 161 souches cultivées en bouillon pendant 3 ou 4 h à 37° ont libéré des bactériophages décelables, dans leurs filtrats sur bougie L₃, par leur action sur une souche de *Salmonella typhi*, lysotype A, sous-type Tananarive, ou sur la souche de *Salmonella* sérotype Dublin n° 528, soit 37,26 % de souches sûrement lysogènes, tandis que, pour 271 souches traitées de la même manière, il n'a pas été possible de mettre un bactériophage en évidence, soit 62,73 % que nous devons provisoirement considérer comme non lysogènes.

Il semble qu'en Europe les pourcentages des souches lysogènes du groupe I + IV soient très variables : France : 33,33 pour 12 souches; Autriche : 75 pour 20 souches; Allemagne : 77,77 pour 27 souches, tandis qu'au Moyen-Orient, ils tendent à s'équilibrer avec ceux des souches non lysogènes (Iran : 54,05 pour 37 souches). En Extrême-Orient, au contraire, ils sont nettement plus faibles (Vietnam : 27,5 pour 280 souches; Cambodge : 22,72 pour 22 souches).

Dans quelques cas, nous avons pu combiner la subdivision biochimique et la subdivision lysogénique : sur 27 souches allemandes, le pourcentage des souches lysogènes du chimiotype I = (L I) a été de 11,11; celui des souches lysogènes du chimiotype II = (L II) : 66,66; celui des souches considérées comme non lysogènes du chimiotype I = [NL (?) I] : 11,11; enfin celui des souches non lysogènes du chimiotype II = [NL (?) II] : 11,11. Pour 20 souches autrichiennes, L I a été de 35; L II, de 40; NL (?) I, de 25. Pour 37 souches iraniennes, L I a été de 18,91; L II, de 35,13; NL (?) I, de 45,94. Pour 280 souches vietnamiennes, L I a été de 26,78; L II, de 0,71; NL (?) I, de 67,5; NL (?) II, de 5. Pour 22 souches cambodgiennes, LI a été de 18,18; L II, de 4,54; NL (?) I, de 77,77. Pour 17 souches nord-africaines, L I a été de 5,88; L II, de 76,47; NL (?) I, de 17,64.

L'étude de 111 phages extraits des souches lysogènes n'est encore qu'ébauchée. Il apparaît déjà cependant qu'ils ne sont pas tous identiques, du moins dans leur spectre d'activité et dans la morphologie de leurs phages.

Ces diverses observations sont à rapprocher de celles que nous avons faites pour les souches du lysotype A, également très répandu dans le monde et hétérogène dans ses propriétés biochimiques et lysogéniques. Dès lors, on peut tenir pour certain qu'il doit être possible d'établir une lysotypie complémentaire pour le groupe I + IV, comme il l'a été pour le lysotype A ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾.

(1) Les souches Vi négatives de *S. typhi* ne peuvent pas être lysotypées par la méthode en question parce que l'antigène Vi étant le récepteur bactérien spécifique pour les bactériophages Vi, ceux-ci ne peuvent se fixer sur les bactéries dépourvues de cet antigène. De ce fait, ils ne peuvent les lyser.

(2) En effet, neuf lysotypes nouveaux ont été distribués récemment par le Laboratoire Central de Référence du Comité International de la Lysotypie Entérique, ce qui porte à 65 le nombre actuel des lysotypes officiels de *S. typhi*. Le présent travail a été effectué avant que nous n'ayons reçu ces nouveaux lysotypes et leurs phages spécifiques.

(3) Grâce à nos collègues de l'Institut Pasteur de Téhéran : le Docteur Baltazard et le Docteur Machhoun; des Instituts Pasteur du Vietnam : les Docteurs Fournier, Kirsche, Chambon, Nguyen van Ai et Litalien et de l'Institut de Biologie du Cambodge : le Docteur V. Brumpt.

(4) P. NICOLLE et G. DIVERNEAU, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 126.

(5) P. NICOLLE, G. DIVERNEAU et J. BRAULT, *Bull. Res. Council of Israel*, 7 E, 1958, p. 89-100.

VIROLOGIE. — *Sur la biosynthèse du virus grippal, à partir d'un acide ribonucléique extrait du virus.* Note de MM. RADU PORTOCALA, VERA BOERU et IOSIF SAMUEL, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Fraenkel-Conrat ⁽¹⁾ et Gierer et Schramm ⁽²⁾ ont simultanément montré que l'acide ribonucléique (ARN) isolé du virus de la mosaïque du tabac peut, à lui seul, reproduire la maladie; Colter et coll. ⁽³⁾ ont démontré un fait similaire avec le virus poliomyélitique MEF-1 et celui de la maladie de West-Nil, et Cheng ⁽⁴⁾ avec le virus de Semliki Forest.

Dans ce qui suit, nous démontrons qu'un extrait obtenu de la même manière, à partir d'un virus à structure chimique complexe, tel le virus grippal, se comporte de même, car il détermine les cellules à accomplir la biosynthèse d'éléments virotiques grippaux.

La souche de virus grippal (T) utilisée dans nos expériences est du type antigénique A et renferme une fraction secondaire de type A₁. Le titre infectieux de cette souche est E. I. D. 50 = $10^{-6,83}$ et son titre hémagglutinant est en moyenne de 1/2560. Le virus purifié et concentré sur érythrocytes de poules est soumis à l'extraction phénolique, suivant Gierer et Schramm, précédée par une délipidation à l'éther (éther pour narcose, fraîchement distillé) qui libère la ribonucléoprotéine. Celle-ci est attaquée par trois fois avec une solution saturée de phénol; la protéine dénaturée est précipitée, et l'ARN est libéré dans la phase aqueuse. Les opérations d'extraction doivent être faites à + 4° C et sans dépasser 75 mn. Les analyses chimiques effectuées à l'aide de l'extrait phénolique nous ont montré la présence de l'ARN à un taux moyen de 300 µg/ml. De même, les chromatogrammes sur papier ont mis en évidence les bases azotées de l'ARN. Des recherches de contrôle, d'autre nature (spectrographie, action des enzymes spécifiques, etc.) sont en cours et seront indiquées dans un travail ultérieur.

Inoculé dans la cavité allantoïdienne de l'œuf embryonné, immédiatement après sa préparation, notre extrait détermine l'apparition du virus grippal en culture abondante, authentifié par des titres hémagglutinants élevés, dès le premier passage (1/2560) et qui augmentent au second passage (1/10 240). Toutefois, si l'inoculation est faite avec une solution diluée, même au 10^{-4} , les résultats des inoculations deviennent négatifs. Ces expériences, répétées 28 fois, ont fourni 16 fois un résultat positif.

Signalons l'absence de propriétés hémagglutinantes de notre ARN, malgré son infectivité pour l'œuf. L'hémagglutinine n'apparaît qu'au premier passage allantoïdien, accompagnant l'apparition du virus grippal restauré. Nous croyons que l'hémagglutinine, qui est une mucoprotéine dépourvue de ARN ⁽⁵⁾, est éliminée au cours des opérations d'extraction.

Notre ARN viral ne doit pas contenir des corpuscules élémentaires grippaux, car, gardé pendant 1 h à 37° avant de l'introduire dans l'œuf embryonné, il perd totalement ses propriétés virusogènes; or, ces mêmes corpuscules gardent bien leur possibilité de multiplication, après avoir séjourné pendant au moins 2 h à cette température.

Nous avons constaté l'absence d'activité pathogène de l'extrait pour les souris inoculées par voie intranasale; cependant, le premier passage dans l'œuf fournit du virus pathogène pour cette espèce animale.

La souche initiale était du type A, avec une fraction A₁, tandis que le nouveau virus grippal obtenu dans l'œuf a gardé le caractère antigénique A, mais il a totalement perdu la fraction A₁.

A l'examen électronique, après son second passage sur l'œuf, le nouveau virus présente de nombreuses formes filamenteuses, aspect qui caractérise les souches A lors des premiers passages; notre souche T avait perdu cet aspect filamenteux au cours des passages subis.

Dernièrement, nous avons réussi à extraire un ARN actif, quatre fois sur six essais faits à partir d'une souche de virus grippal récemment isolé; son caractère antigénique est du type A pur. Tout porte à croire que les souches récemment isolées chez l'Homme fournissent un ARN beaucoup plus actif que les souches entretenues depuis longtemps sur œuf.

Ajoutons que sur deux expériences similaires d'extraction de l'ARN du virus de la maladie de Newcastle, nous avons obtenu un résultat positif: l'ensemencement de l'extrait dans la cavité allantoïdienne de l'œuf a été suivi d'une abondante culture de corpuscules élémentaires.

Conclusions. — Le virus grippal soumis à l'extraction phénolique fournit une solution riche en ARN, qui contient l'information nécessaire à la production du virus par les cellules de l'œuf embryonné. La nouvelle souche restaurée par la cellule possède certains caractères différents de la souche initiale: perte d'une fraction antigénique, action pathogène différente vis-à-vis de la Souris, présence de formes filamenteuses, qui étaient absentes dans la souche utilisée, mais qui caractérise les souches récemment isolées.

(¹) H. FRAENKEL-CONRAT, *J. Amer. chem. Soc.*, 78, 1956, p. 882-883.

(²) A. GIERER et G. SCHRAMM, *Nature*, 177, 1956, p. 702-703.

(³) J. S. COLTER, H. H. BIRD, A. W. MOYER et R. A. BROWN, *Virology*, 4, 1957, p. 522-532.

(⁴) P. Y. CHENG, *Nature*, 181, 1958, p. 1800.

(⁵) W. FRISCH-NIGGEMEYER et L. HOYLE, *J. Hyg. (London)*, 54, 1956, p. 201-212.

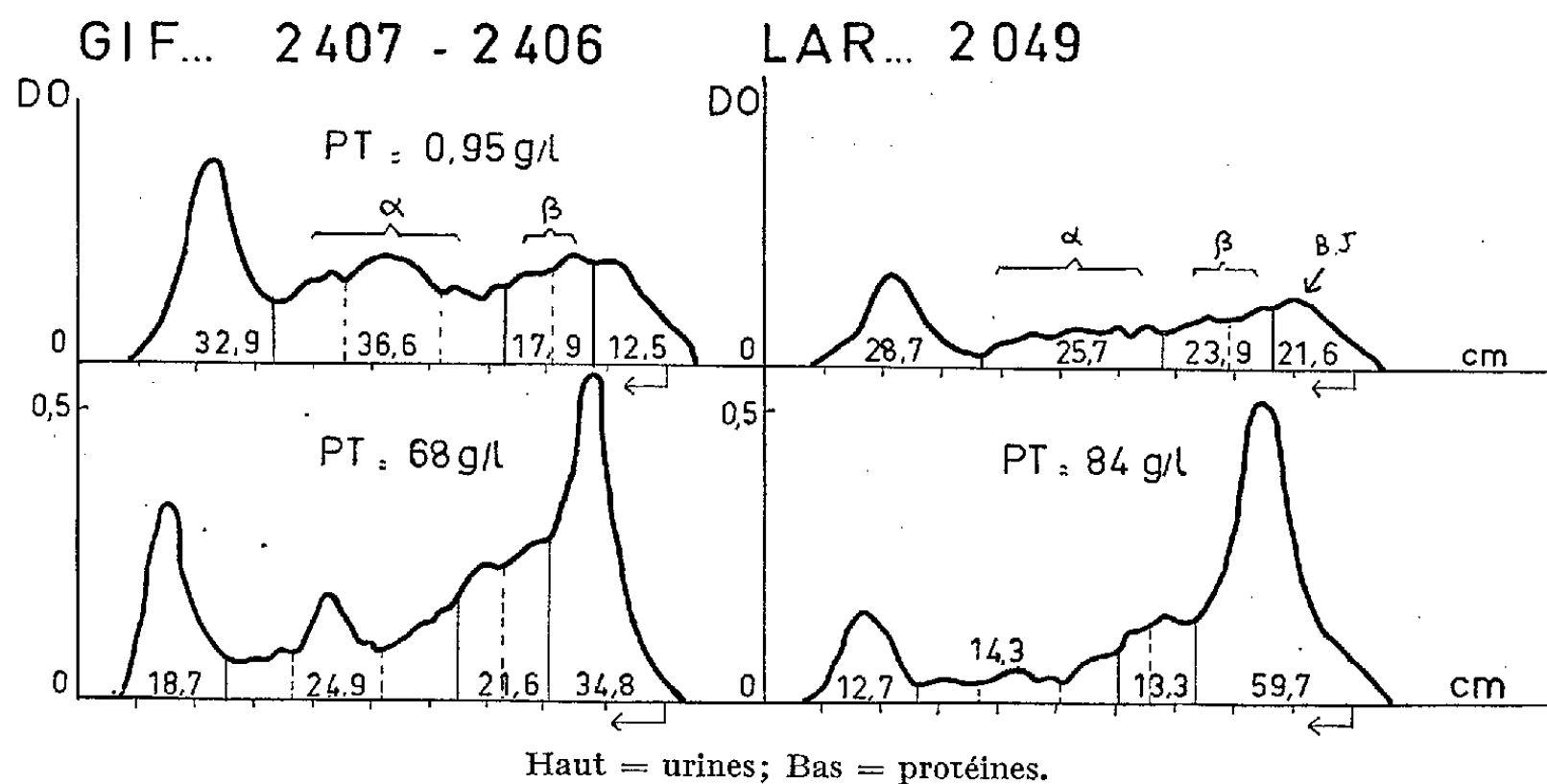
(Institut d'Inframicrobiologie de l'Académie de la R. P. R., Bucarest.)

PATHOLOGIE COMPARÉE. — *Macroglobulinémie chez le Chien*. Note (*) de MM. JOSEPH GROULADE, CHARLES LABIE et PAUL GROULADE, présentée par M. Clément Bressou.

Étude de deux cas de macroglobulinémie chez le Chien dont un avec examen histopathologique.

Nous avons observé chez un chien Colley de 7 ans (Lar. n° 2049) et une chienne sans race définie de 14 ans (Gif. n° 2407), deux dysprotéinémies présentant des signes cliniques, biologiques et hématologiques semblables, sans lésions osseuses à l'examen radiologique.

Les deux sujets présentaient une pâleur impressionnante des muqueuses, avec une asthénie marquée, une splénomégalie importante, avec, par ailleurs, un excellent état général. Lar. a présenté des épistaxis prolongés.



Au point de vue biologique, la numération montre un abaissement de 60 à 80 % des hématies et de 40 à 70 % des leucocytes avec une granulocytose neutrophile. La vitesse de sédimentation est très accélérée.

L'électrophorèse sur papier et en milieu liquide montre, dans le sérum, deux pics aigus d'importance anormale dans la zone des globulines γ .

Dans les deux cas, il y avait une protéinurie avec prédominance de l'albumine.

Lar. avait une protéine de Bence Jones plus visible sur la bande que sur la courbe densitométrique. Nous n'avons pas été en mesure de pratiquer l'ultracentrifugation.

La moelle osseuse présente une infiltration de cellules lymphocytaires.

Gif. a fait l'objet d'un examen histopathologique pour le foie, le rein et la rate qui révèle une infiltration plasmocytaire intense. Dans le foie,

elle prend l'aspect d'amas perivasculaires dans les espace-portes; dans le rein ces amas sont plutôt localisés au contact des corpuscules de Malpighi; dans la rate on note une véritable métaplasie plasmocytaire de tout le tissu splénique. A cette infiltration se sont associés dans le foie et le rein des manifestations dégénératives des cellules fonctionnelles et une hyalinisation des structures collagènes.

On note un parallélisme entre les signes cliniques et biologiques observés et la macroglobulinémie décrite par Waldenström chez l'Homme.

(*) Séance du 29 juin 1959.

La séance est levée à 15 h 45 m.

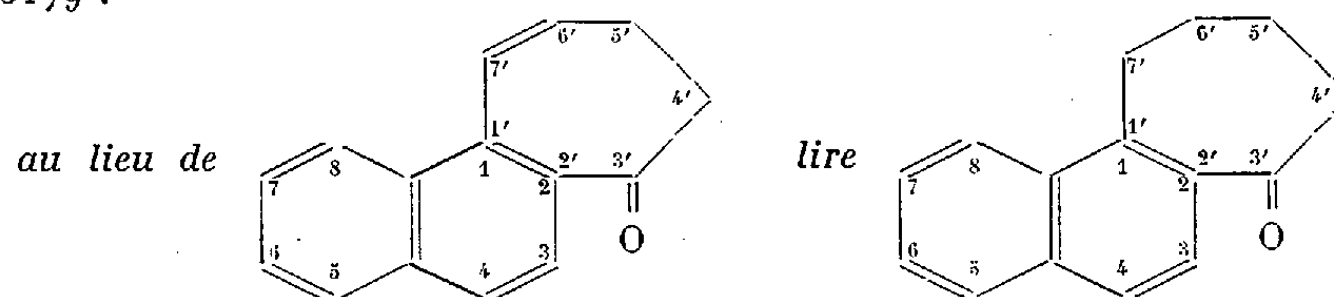
L. B.

ERRATA.

(Comptes rendus du 1^{er} juin 1959.)

Note présentée le même jour, de MM. *Robert Legros* et *Paul Cagniant*,
Contribution à l'étude de la cyclisation des acides δ -arylvalériques :

Page 3179 :



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 15 JUILLET 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

M. le **PRÉSIDENT** annonce que la prochaine séance annuelle des prix aura lieu le lundi 14 décembre 1959.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1^o *Éphémérides nautiques pour l'an 1960*. Ouvrage publié par le BUREAU DES LONGITUDES spécialement à l'usage des marins.

2^o *Fonctions sphériques de Legendre et fonctions sphéroïdales*, par LOUIS ROBIN. Tome III.

3^o Une série de tirages à part des travaux de M. ANTOINE BONTE.

4^o Institut national de la Statistique et des Études économiques. *Recensement général de l'Agriculture de 1955. Caractéristiques générales des exploitations. II. Premiers résultats par région agricole*.

5^o Royaume de Belgique. Ministère des Colonies. Commission de Géologie. *Carte géologique du Congo belge et du Ruanda-Urundi. Feuilles Inkisi, Thysville*.

MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE FONDAMENTALE. — *Détermination du déplacement du pôle à partir des variations périodiques des longitudes.*

Note de M. **ANDRÉ DANJON**.

Jusqu'à présent, le mouvement du pôle a été déduit des mesures de latitudes seules. Si l'on pose ce problème dans toute sa généralité, le nombre des inconnues dépasse notablement celui des données et l'on doit se contenter de solutions partielles approchées, reposant sur des conventions et des hypothèses au sujet desquelles on discute depuis 60 ans. Cependant, en principe, la détermination de la variation des longitudes peut conduire à une autre solution, entièrement indépendante de la précédente. L'indétermination essentielle du problème n'en est pas levée pour autant, mais la quantité d'information disponible se trouve doublée, sans que le nombre des inconnues le soit nécessairement, puisque les coordonnées X et Y du pôle figurent dans les deux systèmes d'équations. La comparaison des deux solutions ne saurait manquer d'être instructive, mais surtout leur combinaison promet d'être avantageuse. En 1953, sur ma proposition, le Comité National Français recommandait d'équiper les stations de l'Année Géophysique Internationale (AGI) en vue de la détermination simultanée du temps et de la latitude. Cette proposition, retenue par le Comité Spécial de l'AGI, devint la recommandation 2.2.1 du groupe VIII de son programme général ⁽¹⁾. Mais, en fait, ce fut la mise en œuvre des étalons atomiques de fréquence (1955) qui donna sa pleine signification à la méthode de la variation des longitudes, et qui la fera entrer un jour dans la pratique courante. Si TUO est le temps brut local corrigé seulement de la longitude conventionnelle de la station, et si Tcs est le temps correspondant dans l'échelle uniforme d'un étalon à césium, l'observation fait connaître la différence Tcs-TUO, de laquelle il s'agit d'isoler la variation de la longitude.

Ce problème est différent de celui que j'ai abordé dans une Note antérieure ⁽²⁾ et qui portait sur le temps universel TU 1 rapporté au pôle conventionnel du Service International des Latitudes, présumé fixe. Ici, on se propose au contraire d'analyser les variations périodiques ou presque périodiques du temps brut tel que l'observation astronomique le fournit en un lieu donné, puis d'interpréter les résultats de l'analyse en vue d'en déduire le mouvement du pôle. On prendra comme exemple les détermi-

nations faites à l'Observatoire de Paris avec divers astrolabes impersonnels, principalement avec l'astrolabe OPL. Le temps universel brut obtenu avec ces astrolabes sera désigné par la notation Tap, et non par TUO, cette dernière notation étant réservée par convention au temps rapporté aux positions des étoiles fondamentales tirées des catalogues FK 3 ou FK 3 R, alors que les observations à l'astrolabe sont rapportées aux positions corrigées obtenues par B. Guinot ⁽³⁾.

J'ai établi antérieurement ⁽²⁾ que la partie non périodique de la différence Tcs-Tap pouvait être représentée, à une constante près, par une expression de la forme $\alpha\theta + \beta\theta^2 + \gamma\theta^3$, où θ est le temps compté à partir d'une certaine origine. Un tel développement reste valable tant que le régime de la rotation de la terre ne subit aucun changement. Le régime actuel s'est établi en 1956, 15 et il se maintenait encore en juin 1959, après plus de trois années.

La principale des variations périodiques ou presque périodiques de Tap est la variation saisonnière S de la rotation de la terre. Il s'y ajoute la variation de la longitude due au déplacement du pôle, elle-même composée de deux termes de périodes différentes : un terme annuel dû à une nutation forcée de l'axe de rotation de la terre, et un terme dit chandlérien, qui correspond à la nutation libre et dont la période est voisine de 1 a,20 ou 438 j. Soient φ et λ la latitude et la longitude de l'instrument; a et c des indices désignant les composantes annuelle et chandlérienne des coordonnées du pôle rapportées au pôle moyen, on a :

$$(A) \quad Tcs - Tap = \alpha\theta + \beta\theta^2 + \gamma\theta^3 + (S + (x_a \sin \lambda - y_a \cos \lambda) \operatorname{tg} \varphi) + (x_c \sin \lambda - y_c \cos \lambda) \operatorname{tg} \varphi.$$

Les deux premières années d'observation à l'astrolabe OPL 1 rapportées à l'étalon à césium d'Essen et Parry m'avaient donné pour les termes non périodiques exprimés en millisecondes : $213\theta + 93\theta^2 - 28\theta^3$, θ étant le temps en années à dater de 1957,0 ⁽⁴⁾. Il faut ajouter 206 ms au coefficient du terme linéaire si l'on adopte la valeur de la fréquence du césium proposée en 1958 par Markowitz, Hall, Essen et Parry ⁽⁵⁾. D'autre part, l'ensemble des observations faites aux astrolabes de Paris entre 1956,2 et 1959,4 est mieux représenté si l'on augmente de 2 ms le coefficient du terme en θ^2 . Finalement, nous adopterons pour la partie non périodique de Tcs-Tap : $419\theta + 95\theta^2 - 28\theta^3$. Cette formule cessera tôt ou tard d'être valable, lorsqu'un nouveau régime de rotation de la terre s'établira.

La partie non périodique de Tcs-Tap représente principalement la variation lente du temps terrestre, mais il s'y ajoute une variation de la longitude due au déplacement séculaire du pôle moyen et à celui de la station elle-même. La valeur du polynôme en θ n'est donc pas nécessairement la même pour toutes les stations, mais les différences sont certainement petites. Nous rencontrerons dans la suite une autre cause affectant cette valeur.

La courbe I (fig. 1) représente la différence Tcs-Tap corrigée de sa varia-

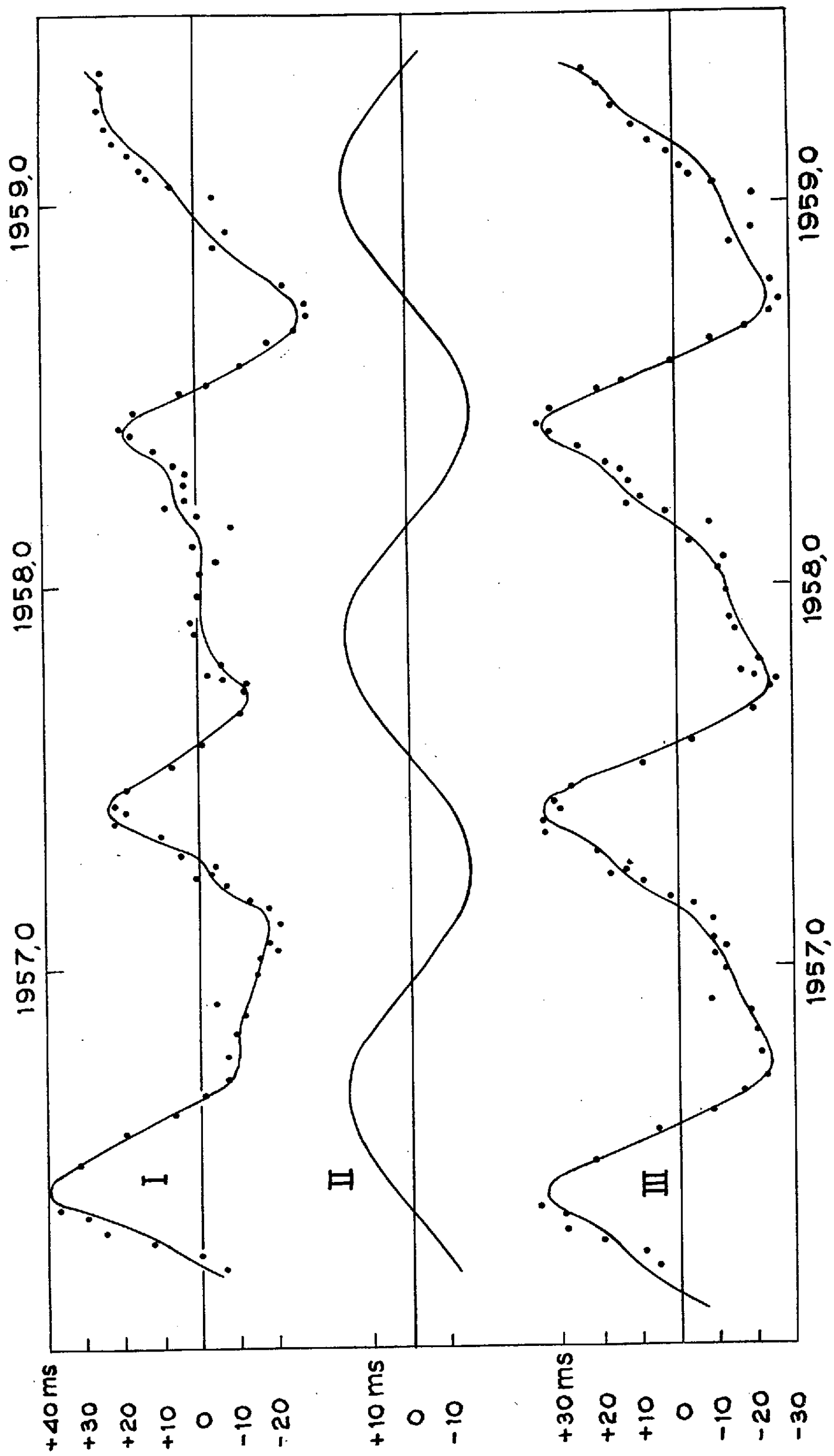


Fig. 1. — Courbe I, variation périodique du temps brut de Paris. Courbe II, variation chandlérienne de la longitude de Paris. Courbe III, variation annuelle de la rotation de la terre augmentée de la variation annuelle de la longitude. La courbe I a été tracée en additionnant les ordonnées des courbes II et III. La courbe III elle-même a été tracée en superposant les trois cycles annuels pour en obtenir la meilleure représentation moyenne possible.

tion progressive et réduite ainsi à sa partie presque périodique. Comme on le montrera plus loin, des termes parasites à variation annuelle s'ajoutent à la variation saisonnière S de la rotation de la terre et à la variation d'origine polaire de la longitude. Seul, le terme chandlérien peut être traité *a priori* comme un terme polaire pur; même si la nutation libre s'accompagne de déformations du globe terrestre affectant les positions relatives des stations et leurs verticales, la théorie, dans son état actuel, ne nous apprend rien à ce sujet, et nous ne pouvons en tenir compte. Nous admettons donc que la sinusoïde de période 1 a,20 et de demi-amplitude 16 ms (courbe II) fournie par l'analyse harmonique de la courbe I donne effectivement la composante chandlérienne polaire de la longitude de Paris. Elle s'est annulée en 1956,96. Les observations faites avec le même instrument ont fourni récemment à B. Guinot ⁽⁶⁾ la composante chandlérienne de la variation de la latitude de Paris. Sa courbe est exactement en quadrature avec la courbe II, et les amplitudes se correspondent. Autrement dit, la polhodie chandlérienne rapportée au pôle moyen est circulaire avec un rayon de 0",215 et elle est décrite uniformément. On voit combien il serait intéressant de comparer ces résultats particulièrement simples avec ceux d'autres stations. Ajoutons que nos observations de latitude et de longitude donnent à penser que le rayon de la polhodie chandlérienne a commencé à croître en 1959; on sait que d'importantes variations de cet élément ont été notées dans le passé ⁽⁷⁾.

L'étude des inégalités annuelles du temps brut est plus compliquée que celle de l'inégalité chandlérienne et elle ne peut être menée à bonne fin à l'aide des données d'une seule station. La courbe III, dont les ordonnées sont les différences des ordonnées des courbes I et II, représente, en principe, la somme de la variation S de la rotation de la terre et du terme polaire annuel de la longitude. Si ces deux termes étaient seuls en présence, on pourrait les séparer grâce au fait que le terme polaire dépend de $\tan \varphi$; une station équatoriale ferait connaître S , ce qui permettrait de décomposer la courbe III et d'isoler la composante annuelle de la variation de la longitude. Celle de la latitude étant déjà connue ⁽⁶⁾, il serait alors possible de construire la polhodie annuelle. Mais il existe des phénomènes parasites de même période dont il faut tenir compte et qui altéreraient le tracé de cette courbe.

1° L'incertitude des coordonnées et des mouvements propres des étoiles fondamentales, de leurs parallaxes, de la constante de l'aberration, etc., entraîne sur la détermination du temps une erreur périodique annuelle $\delta\tau$, ainsi qu'une variation lente, laquelle s'incorpore à la partie non périodique de Tcs-Tap. Dans le cas de l'astrolabe, B. Guinot a montré qu'on pouvait réduire progressivement l'erreur $\delta\tau$ par une méthode de raccordement en chaîne, mais sans qu'on puisse lui assigner une limite supérieure ⁽³⁾. Il va sans dire qu'une erreur de la même nature affecte toutes les déterminations de temps, quel que soit l'instrument utilisé.

2° Divers phénomènes d'origine thermique ont, eux aussi, une périodicité saisonnière. C'est notamment le cas des réfractions accidentelles ou des déformations par dilatation des diverses parties de l'instrument. Quel qu'il soit, l'instrument doit être soumis à un régime de température stable, sans variations brusques. Ceci vaut aussi bien pour les lunettes zénithales visuelles ou photographiques que pour les astrolabes. Dans tous les cas, il y a lieu de supposer l'existence d'une erreur instrumentale de caractère annuel, δi .

3° Les variations de la verticale dues aux marées de l'écorce terrestre sont assez bien connues pour qu'on puisse en tenir compte si l'on veut; mais il reste beaucoup à faire pour élucider les effets à distance des marées océaniques ou ceux de la variation du niveau des mers sous l'action du vent. Du reste, si l'on renonce à considérer la terre comme un solide parfait, bien d'autres questions se posent. Il n'est pas jusqu'aux notions d'axe et de pôle instantanés de rotation qui ne demandent une révision, puisqu'à chaque point de la surface d'un corps déformable correspondent un axe et un pôle instantanés particuliers. D'autre part, on ne sait rien de précis sur les variations annuelles de la verticale ni sur les variations accidentelles qui peuvent accompagner certaines situations météorologiques.

Soient $\delta \xi$ la composante nord-sud de la déviation de la verticale rapportée à un zénith conventionnel défini par une certaine latitude et une certaine longitude invariables, et $\delta \eta$ sa composante est-ouest; il faut ajouter respectivement $\delta \xi$ et $\delta \lambda = \delta \eta \sec \varphi$ à la latitude et à la longitude conventionnelles pour obtenir les coordonnées instantanées.

4° Enfin, on désignera par ε la partie aléatoire des erreurs d'observation, quelle qu'en soit la cause.

Si l'on remplace Tcs-Tap dans l'équation A par la valeur *observée* de cette différence, il faut ajouter au second membre de cette équation la somme $\delta \tau + \delta i + \delta \lambda + \varepsilon$. Des termes supplémentaires analogues apparaissent aussi dans l'équation relative à la variation des latitudes. Ces inconnues parasites font toute la difficulté du problème.

Revenons à la courbe III : elle représente la somme des termes annuels qui peuvent affecter les déterminations de temps, à savoir : la variation S de la rotation de la terre, la variation polaire de la longitude et les effets parasites : $\delta \tau$, δi , $\delta \lambda$. Directement ou indirectement, ces diverses variations dépendent de phénomènes météorologiques qui ne peuvent se répéter d'une manière absolument identique d'année en année; c'est ce qui explique l'allure systématique parfois sensible des écarts entre les points et la courbe III.

Pour achever l'analyse de cette courbe, il faudrait connaître S pour les trois années considérées. A l'avenir, on pourra utiliser les résultats de l'astrolabe actuellement en cours de montage à Quito ($\varphi = -0^\circ 14'$) et d'un autre instrument dont l'installation en Afrique est probable. Dans l'état actuel des choses on peut recourir aux observations faites à

Washington, Richmond et Ottawa, sous des longitudes voisines, mais à des latitudes assez différentes les unes des autres pour permettre l'élimination des termes polaires. La variation de S une fois connue, la composante annuelle de la longitude de Paris pour chacune des trois années considérées se déduirait immédiatement de la courbe III, et comme la variation correspondante de la latitude a été obtenue par B. Guinot ⁽⁶⁾, la polhodie annuelle pourrait être tracée avec les seules observations faites à Paris.

Le même travail pourrait être entrepris pour d'autres stations. Chacune des courbes obtenues présenterait des déformations caractéristiques, puisque les erreurs $\delta\tau$, δi , $\delta\lambda$ déplacent le pôle [perpendiculairement au méridien du lieu d'observation, tandis que les erreurs analogues sur la latitude le déplacent parallèlement au méridien. L'amplitude et la phase de ces effets parasites dépendent elles-mêmes du lieu d'observation. Mais de quel ordre de grandeur seraient ces déformations caractéristiques ? A la vérité, la connaissance des effets parasites est essentiellement conjecturale, puisqu'elle repose sur l'application de la méthode de Horrebow-Talcott avec des instruments dont la conception date de près de 70 ans. Sans faire preuve d'un optimisme excessif, on peut espérer mieux d'instruments et de méthodes de création plus récente. Mais l'interprétation des résultats exigera certainement une étroite coopération des théoriciens et des observateurs, qu'ils soient astronomes, géophysiciens, gravimétristes ou météorologistes.

E. P. Fedorov, président de la Commission 19 (variation des latitudes) de l'Union Astronomique Internationale a ouvert une enquête sur les méthodes en usage pour la détermination du déplacement du pôle. Ce qui précède constitue l'esquisse d'un programme dont le détail sera publié ultérieurement.

⁽¹⁾ A. G. I., *Bull. d'Inf.*, n° 1, p. 636, et n° 2, p. 801.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2061. La mise en service d'un Atomichron à Bagneux date de 1957 et non de 1956.

⁽³⁾ *Bull. Astr.*, 22, 1958, p. 1-71.

⁽⁴⁾ *Symposium sur la Rotation de la Terre*, Moscou, 18 août 1958 (sous presse).

⁽⁵⁾ *Nature*, 181, 1958, p. 1054.

⁽⁶⁾ *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 39.

⁽⁷⁾ A. DANJON et B. GUINOT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1081.

ACOUSTIQUE. — *Sur les ondes balistiques engendrées par les avions supersoniques volant en palier.* Note de M. **PAUL DASSAULT**.

La présente Note étudie les problèmes que soulève le balayage du sol par les ondes balistiques des avions supersoniques volant en palier, ceux-ci étant susceptibles d'y provoquer les mêmes bruits et bris que les avions en piqué, mais sur des surfaces de beaucoup plus étendues.

Les ondes balistiques engendrées par les avions supersoniques en piqué viennent battre au sol des surfaces fermées et limitées. Au contraire celles engendrées par les avions supersoniques volant en palier sont susceptibles de ratisser au sol des surfaces ouvertes, extrêmement étendues, dont la longueur et la largeur s'accroissent aussi longtemps que l'avion continue sa route. C'est là un aspect nouveau que, tant du point de vue pratique que du point de vue théorique, il y a lieu d'examiner.

Géométriquement, nous nous bornerons à indiquer très sommairement les résultats auxquels conduisent dans le cas particulier qui nous occupe, les travaux de notre regretté confrère Ernest Esclangon.

Soit un avion volant suivant une droite parallèle au sol à une altitude h . Il dépasse le mach 1 en un point O, atteint progressivement en un point A sa vitesse de route, puis la conserve constante pendant son parcours. En O prend naissance une onde balistique conique ayant son sommet à l'avion; pendant le trajet OA l'onde balistique a un demi-angle au sommet variable, tandis qu'à partir de A ce demi-angle au sommet θ , caractérisé par $\sin \theta = 1/M$ devient constant : Toutes ces ondes balistiques successives sont enfermées à l'intérieur d'une surface focale, très grossièrement conique, ayant pour sommet le point O et pour axe la trajectoire de l'avion; elles rencontrent la surface focale orthogonalement, mais ne la franchissent pas.

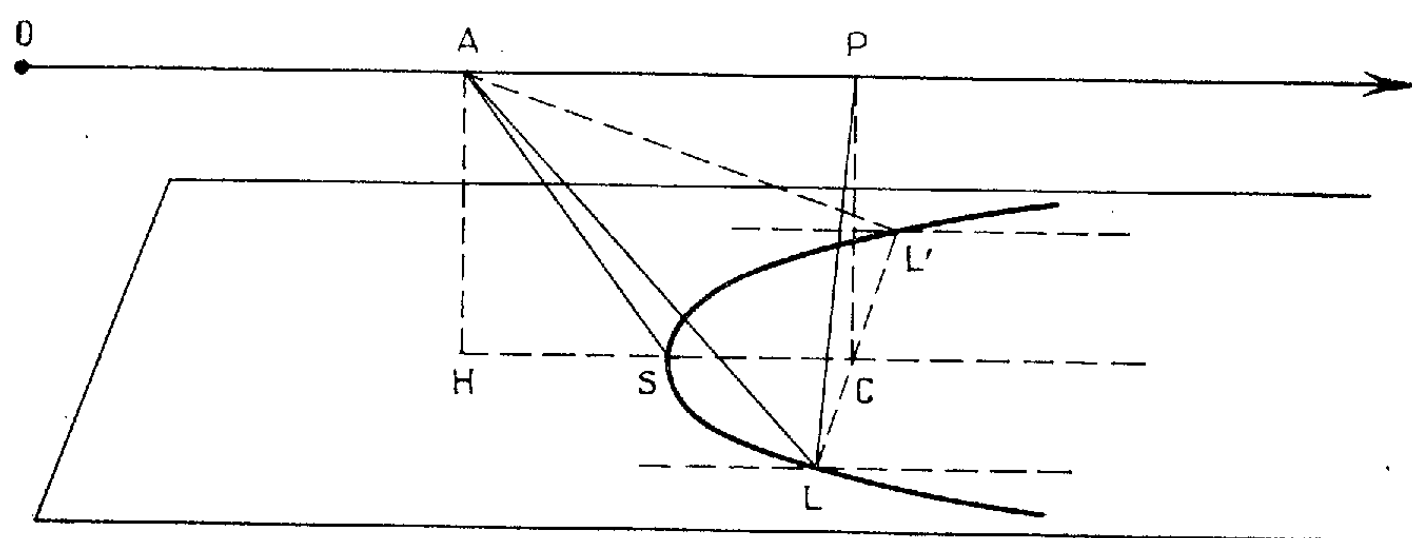
Dans ces conditions, si l'on coupe cette focale par le plan horizontal du sol, on obtient une section grossièrement hyperbolique que viennent ratisser les ondes successives au fur et à mesure de l'avance de l'avion et dont la longueur et la largeur s'accroissent constamment.

Mais la prise en considération de l'intensité des phénomènes au sol va nous apporter d'importants éléments nouveaux. Il convient en effet de tenir compte de la décroissance de l'intensité avec la longueur de tout rayon sonore aboutissant au sol, intensité qui s'affaiblit et s'évanouit asymptotiquement avec la distance.

Considérons donc (*fig. 1*) le cône de révolution sonore ayant pour sommet le point A de la trajectoire et dont le demi-angle au sommet est le complément de l'angle θ précédemment défini. Si nous coupons ce cône par le plan horizontal du sol, la ligne obtenue est évidemment une branche d'hyperbole. La longueur des rayons sonores émanant de A et parvenant

aux différents points de l'hyperbole présente un minimum avec AS puis croît constamment jusqu'à devenir infinie. S est donc le point de l'hyperbole où l'intensité est la plus grande.

Désignons maintenant par Λ la longueur de trajet d'un ébranlement issu du point A et aboutissant au sol avec une intensité suffisamment réduite pour être devenue pratiquement négligeable. Λ est donc la mesure de la puissance de propagation de l'onde balistique. Ajoutons à titre indicatif que cette longueur de trajet, évaluée d'après certaines données d'origine américaine, serait de l'ordre de 20 000 m pour des avions de mach 2 ou 3. Traçons sur la figure la génératrice AL de longueur Λ et la génératrice symétrique AL'. Tous les points de l'hyperbole situés au-delà de LL' sont par suite automatiquement protégés par la longueur des rayons sonores y aboutissant.



Lorsque l'avion se déplace d'un certain vecteur avec une vitesse devenue uniforme, toute la figure est entraînée avec lui dans cette translation.

En particulier le point S décrit l'axe de la branche de l'hyperbole et projection de la trajectoire se trouve par suite être le lieu des points du sol où l'intensité est la plus grande.

De même les points L et L' décrivent des parallèles à cet axe, chacune écartée de lui de la même distance que nous désignerons par y . Ces parallèles comprennent entre elles la partie du sol insuffisamment protégée par l'effet de distance, partie du sol dont la largeur est ainsi constante et non plus indéfiniment croissante.

Évaluons maintenant la grandeur y qui fixe les limites latérales de la zone sensible. A cet effet nous mènerons par C, milieu de LL', la perpendiculaire CP à la trajectoire rectiligne de l'avion et nous joindrons P à L.

On constate que y est égale à $\sqrt{PL^2 - h^2}$ et que PL lui-même est égal à $\Lambda \cos \theta$. On peut donc écrire

$$(1) \quad y = \sqrt{\Lambda^2 \cos^2 \theta - h^2} = \sqrt{\Lambda^2 \frac{M^2 - 1}{M^2} - h^2}.$$

Quant aux autres centres sonores compris entre O et A, où bien ils n'ont aucun rayon aboutissant au sol de longueur inférieure à Λ , ou bien, s'ils

en ont, ceux-ci y aboutissent entre deux parallèles à l'axe écartées de lui d'une distance inférieure à y .

Calculons numériquement à titre d'exemple la largeur $2y$ de la zone sensible dans le cas d'un avion de mach 2, volant à 15 km d'altitude, en conservant pour Λ la valeur de 20 km indiquée ci-dessus :

$$2y = 2 \sqrt{20^2 \times \frac{3}{4} - 15^2} \text{ soit environ } 17 \text{ km.}$$

Ce n'est que bien exceptionnellement que des bandes de terrain de très grande longueur et de cette largeur ne comprenant pas de points sensibles, pourront être ménagées au sol.

Altitude de silence au sol. — Revenons à la formule (1)

$$y = \sqrt{\Lambda^2 \cos^2 \theta - h^2}.$$

La quantité sous radical devant être positive, le cas limite correspond à $y = 0$, soit

$$(2) \quad \Lambda \cos \theta = h.$$

Les points L et L' se sont alors rejoints en S; AS est égal à Λ et AH à $\Lambda \cos \theta$. AS étant égal à Λ , tous les ébranlements émanant de A aboutissent au sol après un trajet au moins égal à Λ et par suite avec une intensité pratiquement négligeable.

L'altitude h définie par la formule (2) que nous écrirons sous la forme

$$h = \Lambda \sqrt{1 - M^{-2}}$$

sera dite altitude de silence au sol.

Il est à remarquer qu'à partir de Mach 3 et au-delà, le facteur de réduction $\sqrt{1 - M^{-2}}$; dont la valeur devient très voisine de l'unité, n'exerce plus d'influence et que l'altitude de silence se confond pratiquement avec Λ .

En première approximation et à la condition qu'il s'agisse d'avions de modèles analogues ou *a fortiori* d'un même avion volant à différentes vitesses, Λ peut être considérée comme une constante.

La formule (3) permet d'établir le tableau ci-après indiquant, en fonction des nombres de Mach, l'ordre de grandeur des altitudes de silence au sol

Mach 3.....	Λ
Mach 2.....	$\frac{85}{100} \Lambda$
Mach 1,4.....	$\frac{70}{100} \Lambda$
Mach 1,2.....	$\frac{55}{100} \Lambda$
Mach 1,1.....	$\frac{40}{100} \Lambda$

Si l'on adopte pour A la valeur de 20 km, on constate que les altitudes de silence au sol s'échelonnent entre 8 km pour $M = 1,1$ et 20 km pour $M = 3$.

La fonction A , telle que nous l'avons définie, caractérise ainsi qu'il a été dit, la puissance de propagation de l'onde balistique. C'est donc une fonction qui dépend de multiples facteurs et qu'il y aurait le plus grand intérêt à soumettre à une étude expérimentale méthodique. A défaut, on peut faire appel aux enseignements procurés par les tirs de projectiles supersoniques. Or la puissance de propagation s'y révèle nettement influencée par les dimensions du mobile (le calibre pour les projectiles) d'où la restriction mentionnée plus haut, et très faiblement par la vitesse à partir du moment où s'est produite la discontinuité que représente la vitesse critique du son. La faible variation de A en fonction de la vitesse dans la formule (3) ne peut d'ailleurs que renforcer l'effet du facteur $\sqrt{1 - M^{-2}}$, en sorte que les altitudes indiquées dans le tableau donné plus haut peuvent être considérées comme fixées par léger excès.

Les indications qui précèdent mettent en évidence l'importance des servitudes qu'est susceptible d'imposer aux vols des avions supersoniques la prise en considération du silence au sol.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES GRAPHS. — *Transitivité et connexité.*

Note (*) de M. **BERNARD ROY**, présentée par M. Georges Darmon.

Les résultats qui suivent concernent essentiellement un procédé simple et mécanisable permettant d'obtenir la fermeture transitive d'une application et par suite la décomposition en composantes fortement connexes d'un graphe.

Considérons l'ensemble Ω des matrices carrées d'ordre n , formées de 0 et de 1, et ne possédant que des 1 sur la diagonale principale. Soit $X = \{x_1, \dots, x_n\}$ un ensemble fini. A toute application multivoque Γ définie sur cet ensemble peut être associée une matrice $M \in \Omega$ par

$$M = \{a_{ij}^i\} : a_{ii}^i = 1 \quad \text{et pour } i \neq j : a_{ij}^i = 1 \text{ si } x_j \in \Gamma x_i \quad \text{et} \quad a_{ij}^i = 0 \text{ si } x_j \notin \Gamma x_i$$

(l'indice inférieur se rapporte aux lignes, l'indice supérieur aux colonnes). Réciproquement, à toute matrice $M \in \Omega$ peut être associée une application Γ définie sur un ensemble tel que X et vérifiant $x_i \in \Gamma x_i$ pour $i = 1, \dots, n$.

Définissons maintenant l'application $\hat{\Gamma}$ fermeture transitive d'une application Γ définie sur X , par $\hat{\Gamma}x = \{x\} \cup \Gamma x \cup \Gamma^2 x \cup \Gamma^3 x \cup \dots$. La matrice $\hat{M} \in \Omega$ qui lui est associée sera appelée fermeture transitive de la matrice M associée à Γ .

Définissons enfin sur l'ensemble Ω une famille de transformations $T_i (i = 1, \dots, n)$ en posant $M = \{a_h^k\}$, $T_i.M = \{b_h^k\}$ avec :

$$\begin{aligned} \text{pour tout } h \text{ tel que } a_h^i = 0 : b_h^k &= a_h^k; \\ \text{pour tout } h \text{ tel que } a_h^i = 1 : b_h^k &= \text{Max}[a_h^k, a_i^k]. \end{aligned}$$

On voit que la transformation T_i consiste tout simplement à reproduire les 1 existant en ligne i sur toute ligne possédant un 1 en colonne i .

LEMME 1. — *Chaque transformation T_i est idempotence et deux transformations T_i, T_j sont commutatives.*

L'idempotence est évidente, la commutativité peut s'établir comme suit, posons :

$$T_i.\{a_h^k\} = \{b_h^k\}, \quad T_j.\{b_h^k\} = \{c_h^k\}, \quad T_j.\{a_h^k\} = \{b'_h^k\}, \quad T_i.\{b'_h^k\} = \{c'_h^k\}.$$

Il suffit pour justifier la commutativité d'établir que $c_h^k = 1 (h \neq k) \Rightarrow c'_h^k = 1$. Supposons que $c_h^k = 1$ et distinguons deux cas :

1. $b_h^k = 1$, ou bien $a_h^k = 1$ et alors $c'_h^k = 1$; ou bien

$$a_h^i = a_i^k = 1 \quad \text{et} \quad b'_h^i = b_i^k = 1 \quad \text{d'où} \quad c'_h^k = 1.$$

2. $b_h^k = 0$, on a nécessairement $b_h^j = b_j^k = 1$, quatre cas sont alors possibles :

— $a_h^j = 1$ et $a_j^k = 1$:

$$b_h^k = 1 \quad \text{et} \quad c_h^k = 1;$$

— $a_h^j = 0$ et $a_j^k = 1$:

$$a_h^j = a_i^j = 1, \quad \text{d'où} \quad b_i^k = 1, \quad b_h^j = 1 \quad \text{et} \quad c_h^k = 1;$$

— $a_h^j = 1$ et $a_j^k = 0$:

$$a_j^i = a_i^k = 1, \quad \text{d'où} \quad b_h^i = 1, \quad b_i^k = 1 \quad \text{et} \quad c_h^k = 1;$$

— $a_h^j = 0$ et $a_j^k = 0$:

$$a_h^i = a_i^j = a_j^i = a_i^k = 1, \quad \text{d'où} \quad b_h^i = b_i^k = 1 \quad \text{et} \quad c_h^k = 1.$$

LEMME 2. — *Quels que soient $M \in \Omega$ et $i \in \{1, \dots, n\}$, les matrices M et $T_i.M$ ont même fermeture transitive.*

Δ désignant l'application associée à la matrice $T_i.M$ on montrera aisément que

$$x_j \in \Delta x_i \Rightarrow x_j \in \{x_i\} \cup \Gamma x_i \cup \Gamma^2 x_i; \quad \text{d'où} \quad \hat{\Delta} = \hat{\Gamma}.$$

LEMME 3 ⁽¹⁾. — *Une matrice $M \in \Omega$ est égale à sa fermeture transitive si et seulement si elle est invariante dans toute transformation T_i ($i = 1, \dots, n$).*

Le lemme 2 suffit à prouver le caractère nécessaire de la condition. Cette condition est suffisante car $M \neq \hat{M}$ signifie qu'il existe une suite x_1, x_2, \dots, x_p vérifiant $x_{i+1} = \Gamma x_i$ ($i = 1, \dots, p$) et $x_p \notin \Gamma x_1$; or, si i_0 désigne la première valeur de i dans la suite $1, 2, \dots, p$, telle que $x_{i_0} \notin \Gamma x_1$, il est clair que la transformation T_{i_0-1} conduira à remplacer par un 1 le zéro se trouvant ligne 1, colonne i_0 dans la matrice M .

THÉORÈME. — *La matrice $T_n.T_{n-1} \dots T_1.M$ est la fermeture transitive de la matrice M pour tout $M \in \Omega$.*

Posons $M_n = T_n.T_{n-1} \dots T_1.M$. D'après le lemme 1 : $T_i.M_n = M_n$ ($i = 1, \dots, n$); donc d'après le lemme 3 : $M_n = \hat{M}_n$, or $\hat{M}_n = \hat{M}$ (lemme 2) donc $M_n = \hat{M}$.

De ce théorème découle un procédé simple et mécanisable permettant de construire la fermeture transitive d'une matrice quelconque $M \in \Omega$. Ce résultat semble susceptible d'applications nombreuses en théorie des graphes. Nous voudrions en signaler quelques-unes.

Soit $G = [X, \Gamma]$ un graphe quelconque avec $X = \{x_1, \dots, x_n\}$. Désignons par $\hat{M} = \{b_h^k\}$ la fermeture transitive de la matrice $M = \{a_h^k\}$ associée à l'application Γ . Il est bien clair que :

PROPOSITION 1. — *Il existe dans G un chemin allant de x_h à x_k si, et seulement si, $b_h^k = 1$.*

Ainsi, l'existence d'un chemin entre deux sommets quelconques peut-elle être testée de façon simple par application successive des transfor-

mations T_1, \dots, T_n , le calcul pouvant être interrompu aussitôt qu'un 1 apparaît dans la case correspondante.

PROPOSITION 2. — *Le graphe G est fortement connexe si et seulement si la matrice \hat{M} ne contient que des 1.*

PROPOSITION 3. — *Le graphe G admet un centre si et seulement si la matrice \hat{M} admet au moins une ligne ne contenant que des 1.*

Soit $\hat{M}' = b_h'^k$ la matrice déduite de \hat{M} en posant : $b_h'^k = b_h^k + b_h^k \cdot b_k^h$. Les résultats suivants sont évidents :

PROPOSITION 4. — *Il existe dans G un circuit passant par les sommets x_h et x_k si et seulement si $b_h'^k = 2$.*

PROPOSITION 5. — *Le graphe G est sans circuit si et seulement si $h \neq k$ implique $b_h'^k \neq 2$.*

PROPOSITION 6. — *La composante fortement connexe du sommet x_h est constituée par l'ensemble des sommets x_k tels que : $b_h'^k = 2$.*

Ainsi la décomposition d'un graphe en composantes fortement connexes apparaît-elle immédiate dès qu'on connaît la matrice \hat{M}' liée à ce graphe. Or, cette matrice est de construction facile. Sa connaissance permet également d'obtenir sans difficulté une base du graphe. Il suffit pour cela de recenser les colonnes ne possédant aucun 1 et de choisir dans chacune d'elles l'un de ses 2. Les sommets correspondant aux lignes ainsi choisies constituent une base.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) Ce lemme donne lieu à un test de transitivité fort simple.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la localisation des zéros des séries.*

Note (*) de M. **SPIROS ZERVOS**, présentée par M. Paul Montel.

1. Généralisation de la notion de zéro d'une fonction. 2. La recherche de mineurantes des valeurs absolues des zéros des séries de Taylor peut toujours se ramener à la recherche analogue pour les polynômes. 3. Sur la continuité des zéros réguliers d'une fonction analytique.

Notations. — Celles de ⁽¹⁾; resp. = respectivement; S est un espace topologique et $E \subset S$.

1. DÉFINITION 1. — Soit f une fonction $E \rightarrow \mathbf{C}$ (resp. \mathbf{R}). Un point $\zeta \in E$ sera appelé « c -zéro » (resp. « d -zéro ») de f si l'on a $\liminf |f(x)| = 0$ [resp. $(\liminf f(x)) (\limsup f(x)) \leq 0$] quand $x \rightarrow \zeta$. Si $\gamma \in \mathbf{C}$ (resp. \mathbf{R}) et si $\zeta \in E$ est un c (resp. d)-zéro de $f(x) - \gamma$, on dira que f a en ζ la « c -valeur » (resp. « d -valeur ») γ .

L'ensemble des d (resp. c)-valeurs de f a les propriétés : I. de Weierstrass (resp. la même), si E est compact et si f est bornée; de Bolzano, si E est connexe. II. En tout point ζ de continuité de f , f a l'unique d (resp. c)-valeur $f(\zeta)$. III. L'ensemble des points où f prend la même d (resp. c)-valeur γ est fermé dans E .

PROPOSITION 1. — *Notations* : $f_v : E \rightarrow \mathbf{C}$ (resp. \mathbf{R}), $v \in \mathbf{N}$; P est une partie infinie de \mathbf{N} ; si f_v possède de c (resp. d)-zéros, ζ_v est choisi arbitrairement parmi eux. *Hypothèse* : Tout point de E possède 1° un système fondamental dénombrable de voisinages et 2° un voisinage dans lequel la suite (f_v) , $v \in \mathbf{N}$, converge uniformément vers une fonction $f : E \rightarrow \mathbf{C}$ (resp. \mathbf{R}). *Conclusion* : Toute valeur d'adhérence de (ζ_v) , $v \in P$, appartenant à E est un c (resp. d)-zéro de f .

Ceci généralise l'une de deux assertions du théorème de Hurwitz ⁽²⁾; on peut donc appliquer cette assertion à la localisation des c (resp. d)-zéros des séries uniformément (sens local) convergentes de fonctions quelconques $E \rightarrow \mathbf{C}$ (resp. \mathbf{R}), tout comme dans le cas des séries de Taylor.

Remplaçons dans le corollaire 1. I de ⁽¹⁾ f_v par g_v , \mathbf{N} par \mathbf{N}^* et (a, b) par $[a, b]$ (resp. $(a, b]$), et ajoutons l'hypothèse qu'au moins une des fonctions croissantes (resp. décroissantes) g_v est strictement monotone; soit D' l'ensemble de convergence de $\sum \sigma_v(z)$. Si $\sum g_v(a)$ [resp. $\sum g_v(b)$] est fini et $\leq |\alpha_0|$, on a, pour la fonction $f : D' \rightarrow \mathbf{C}$ définie par $f(z) = \alpha_0 + \sum \sigma_v(z)$, la

PROPOSITION 2. — *Ou f n'a aucun c -zéro, ou les images par φ de ses c -zéros sont toutes minorées (resp. majorées) par l'unique d -zéro $\xi(h)$ de $h(x) = |\alpha_0| - \sum g_v(x)$. [Ceci généralise un théorème de Cauchy pour les polynômes ⁽³⁾ et le lemme 3 de ⁽⁴⁾.]*

2. *Notations* : $f(z) = \sum a_\nu z^\nu$, $\nu \in \mathbf{N}$; $f_n(z) = \sum a_\nu z^\nu$, $0 \leq \nu \leq n$; $l =$ rayon de convergence de $f(z)$; on notera $\zeta_{n_1}, \dots, \zeta_{n_p}$ les zéros de f_n , avec $|\zeta_{n_i}| \leq |\zeta_{n_{i+1}}|$; p est un entier fixe > 0 , et $r_p = \liminf |\zeta_{n_p}|$ quand $n \rightarrow \infty$.

PROPOSITION 3. — *Hypothèse* : $r_p < l$. *Conclusion* : I. Le cercle $|z| \leq r_p$ contient au moins p zéros de f , dont un au moins est situé sur $|z| = r_p$. II. $\lim |\zeta_{n_p}|$ existe, quand $n \rightarrow \infty$. III. $|z| < r_p$ contient au plus $p - 1$ zéros de f ; donc, IV. $|z| < \min \{l, r_1\}$ ne contient aucun zéro de f . Démonstration par le théorème de Hurwitz.

L'assertion IV ramène la recherche de cercles $|z| < \mu(f)$ ne contenant aucun zéro de f à la recherche de cercles $|z| < \mu_n(f_n)$, $n \in \mathbf{N}^*$, ne contenant aucun zéro de f_n ; il suffit, en effet, de prendre

$$\mu(f) = \min \{l(f), \liminf \mu_n(f)\}.$$

Application : Toutes les fonctionnelles $\mu_n(f_n)$ connues s'étendent donc non trivialement à des fonctionnelles $\mu(f)$. On peut appliquer ceci, par exemple, aux résultats de Montel ⁽⁴⁾, de Westerfield ⁽⁵⁾, de Markovitch ⁽⁶⁾ et de A. Brauer-Parodi ⁽⁷⁾.

3. *Remarques* I. — Soient A et B des ensembles non vides, F un ensemble non vide d'applications $A \rightarrow B$, φ une fonction $F \rightarrow S$, et E une partie fermée de S . Il est alors évident que 1° si Φ est un filtre sur F , la validité de la relation $\varphi(f) \in E$ pour tout élément f d'une base de Φ entraîne sa validité pour tout f correspondant à une valeur d'adhérence de φ suivant Φ ; 2° si \mathcal{C} est une topologie sur F et si φ est continue, la validité de $\varphi(f) \in E$ pour tout f d'une partie F_0 de F , partout dense, entraîne sa validité pour tout $f \in F$. [On peut rapprocher ceci du « principe de prolongement des identités » ⁽⁸⁾.] Plusieurs « passages à la limite » reviennent à appliquer 1° ou 2° avec $E = \{0\} \in \mathbf{R}$, $E = \mathbf{R}_+$, etc. Exemple : en mettant les inégalités de Cauchy sous la forme

$$\left(\max_{|z|=r} \left| \sum_0^\infty a_\nu z^\nu \right| - |a_p| r^p \right) \in \mathbf{R}_+, \text{ on}$$

rejoint Montel ⁽⁹⁾. II. Soit F l'ensemble des restrictions f à $|z| < \alpha$, α fixe, des séries de Taylor convergentes dans $|z| < \alpha$, muni de la topologie de la convergence compacte. On peut alors formuler ainsi le théorème cité de Hurwitz : Les zéros z_i de f définissent, localement, des fonctions $z_i(f)$ continues dans F . (C'est la raison de la continuité des zéros d'un polynôme par rapport à l'ensemble de ses coefficients.) *Application* : Les $\mu_n(f_n)$ connues sont, le plus souvent, des restrictions des fonctionnelles continues $\tau(f)$; la remarque I appliquée à $|z_i(t)| - \tau(f)$ implique alors que $\tau(f)$ soit nécessairement une fonctionnelle $\mu(f)$ minorant les $z_i(f)$. Ceci simplifie souvent l'application de la proposition 3. Par contre, le théorème ⁽⁵⁾ de Westerfield offre un exemple intéressant de fonctionnelle $\mu(f)$ discontinue. III. Remplaçant ci-dessus « séries... convergentes » par « fonctions méromorphes ayant les mêmes pôles » on obtient l'énoncé analogue du théorème de

Hurwitz pour elles. *Application* : La validité de la formule classique $\log |f| = \dots$ de R. Nevanlinna ⁽¹⁰⁾ pour les fonctions méromorphes est une conséquence de sa validité pour les fonctions rationnelles.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 394 et 619.

(2) MARDEN, *The Geometry of the Zeros*, 1949, p. 4.

(3) DIEUDONNÉ, *Mém. Sc. Math.*, 93, 1938, p. 10.

(4) MONTEL, *Com. Math. Helv.*, 7, 1934-1935, p. 178-200.

(5) WESTERFIELD, *Amer. Math. Monthly*, 40, 1933, p. 18-23.

(6) MARKOVITCH, *Acad. Serbe, Sc. Math.*, 1939, p. 91-97 et 1948, p. 236-240.

(7) PARODI, *La localisation des valeurs caractéristiques des matrices...*, 1959, p. 126.

(8) BOURBAKI, *Topologie générale*, Chap. I, § 6, prop. 10, p. 54 (2^e éd.).

(9) MONTEL, *Bull. Math. Soc. Roumaine Sc.*, 38, n° 2, 1936, p. 97-99.

(10) R. NEVANLINNA, *Le théorème de Picard-Borel...*, collection E. Borel, 1929, p. 3.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Un exemple de calcul d'une seiche portuaire d'interaction de second ordre.* Note (*) de M. KENZO TAKANO, présentée par M. Henri Villat.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾, dont nous reprenons toutes les notations, nous avons indiqué la méthode à suivre pour construire la solution, exacte au second ordre, du problème des seiches portuaires, excitées dans l'ouvrage par une houle complexe, à deux périodes élémentaires T_1 et T_2 . En supposant petite la différence $T_1 - T_2$, nous nous proposons de donner ci-après quelques données numériques, relatives à l'amplitude de la seiche d'interaction de longue période : $T_1 T_2 / (T_1 - T_2)$, spécialement intéressante au point de vue de l'ingénieur ⁽¹⁾. On verra que le résultat ne peut prétendre à décrire fidèlement une expérience, eu égard aux approximations faites; nous espérons qu'il fixe seulement les ordres de grandeur. La complexité du calcul nous a conduit à particulariser les données du problème. Nous supposerons donc connue *a priori* la dérivée normale $\partial\Phi_p/\partial y$ du potentiel $\Phi_p = \Phi_p^{(1)} + \Phi_p^{(2)}$ dans la section d'entrée, alors qu'en réalité, $\partial\Phi_p/\partial y$ doit être déterminée à partir du mouvement du batteur. Nous poserons donc

$$(1) \quad - \frac{\partial\Phi_p^{(1)}}{\partial y} \Big|_{y=0} = U(z, t) = U_1 \sin \frac{2\pi}{T_1} t \operatorname{ch} k_1(z+h) + U_2 \sin \frac{2\pi}{T_2} t \operatorname{ch} k_2(z+h).$$

$$(2) \quad - \frac{\partial\Phi_p^{(2)}}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0,$$

où U_1 et U_2 sont les données *a priori*, qui ont les dimensions d'une vitesse.

Nous nous bornons à énoncer les résultats. L'application numérique a été faite pour les données suivantes : $h = 30$ cm; $a = 340$ cm; $b = 300$ cm (h , a , b étant, rappelons-le, respectivement la profondeur moyenne et les dimensions des quais du port rectangulaires). Deux des périodes choisies T_1 et T_2 (de l'ordre de 3 s et de 2 s), donnent des longueurs d'onde grandes par rapport à a et b . Dans le cas des mouvements plans, la convergence des développements des inconnues en séries entières des puissances de la cambrure serait alors douteuse, en tous les cas, lente. Nous ignorons ce qu'il en est dans le cas tridimensionnel qui nous occupe; mais, on constate que les coefficients des termes du second ordre (par rapport aux cambrures) de ces développements sont ici représentés par des séries très rapidement convergentes.

Nous avons fait le calcul des amplitudes en quelques points du bassin. Le tableau I donnera les résultats en unités C. G. S. de sorte que les paramètres a_1 et a_2 doivent être exprimés en centimètres par seconde.

On a figuré dans la dernière colonne les amplitudes des seiches de périodes T_1 , T_2 et $T_1 T_2 / (T_1 - T_2)$ au point d'observation lorsque a_1 et a_2

sont choisis de manière que les amplitudes des oscillations de premier ordre soient égales à 1 cm pour les deux périodes T_1 et T_2 . Il semble que l'amplitude de l'oscillation de période $T_1 T_2 / (T_1 - T_2)$ croît avec la période T_1 , la quantité $T_2 / (T_1 - T_2)$ restant constante. Il faut noter que les conditions (1) et (2) ci-dessus, imposées *a priori*, ne sont pas naturelles.

TABLEAU I.

Périodes.		Position du point d'observation.		Amplitudes au point d'observation.			Amplitudes au point d'observation.		
T_1 .	T_2 .	x .	y .	T_1 .	T_2 .	$\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}$.	T_1 .	T_2 .	$\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}$.
3,3	3,0	0	300	0,1 a_1	0,4 a_2	0,003 $a_1 a_2$	1	1	0,08
		0	150	0,1 a_1	0,1 a_2	0,005 $a_1 a_2$	1	1	0,5
2,2	2,0	0	300	0,3 a_1	0,2 a_2	0,002 $a_1 a_2$	1	1	0,03
1,1	1,0	0	300	0,2 a_1	0,2 a_2	0,0004 $a_1 a_2$	1	1	0,01

En réalité, le second membre de (1) provient des houles linéaires progressant dans le canal. On sait qu'elles engendrent des houles d'interaction de second ordre, dont l'une a une période égale à $T_1 T_2 / (T_1 - T_2)$. Une telle onde, abordant dans le port, y engendre comme le montre la théorie, une seiche linéaire de même période calculable par le procédé d'Apté; au second membre de (2) apparaît donc un terme non nul. Voici, à titre indicatif, un tableau de valeurs numériques des amplitudes correspondantes dans le canal supposé indéfini.

TABLEAU II.

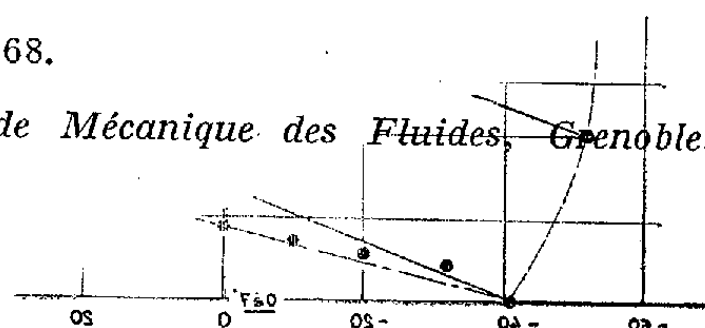
Périodes.		Amplitudes.			Amplitudes.		
T_1 .	T_2 .	T_1 .	T_2 .	$\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}$.	T_1 .	T_2 .	$\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}$.
3,3	3,0	1,9 a_1	2,1 a_2	0,25 $a_1 a_2$	1,0	1,0	0,063
2,2	2,0	2,9 a_1	3,2 a_2	0,95 $a_1 a_2$	1,0	1,0	0,10

On voit que les nombres figurant dans chacune des dernières colonnes des tableaux I et II sont du même ordre de grandeur, à périodes T_1 égales. Mais, nous n'avons pas fait le calcul en vue de déterminer l'influence qu'aurait sur les nombres du tableau I la prise en compte de la seiche de période $T_1 T_2 / (T_1 - T_2)$, induite dans le port par l'oscillation de courtes périodes dans le canal.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) K. TAKANO, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1768.

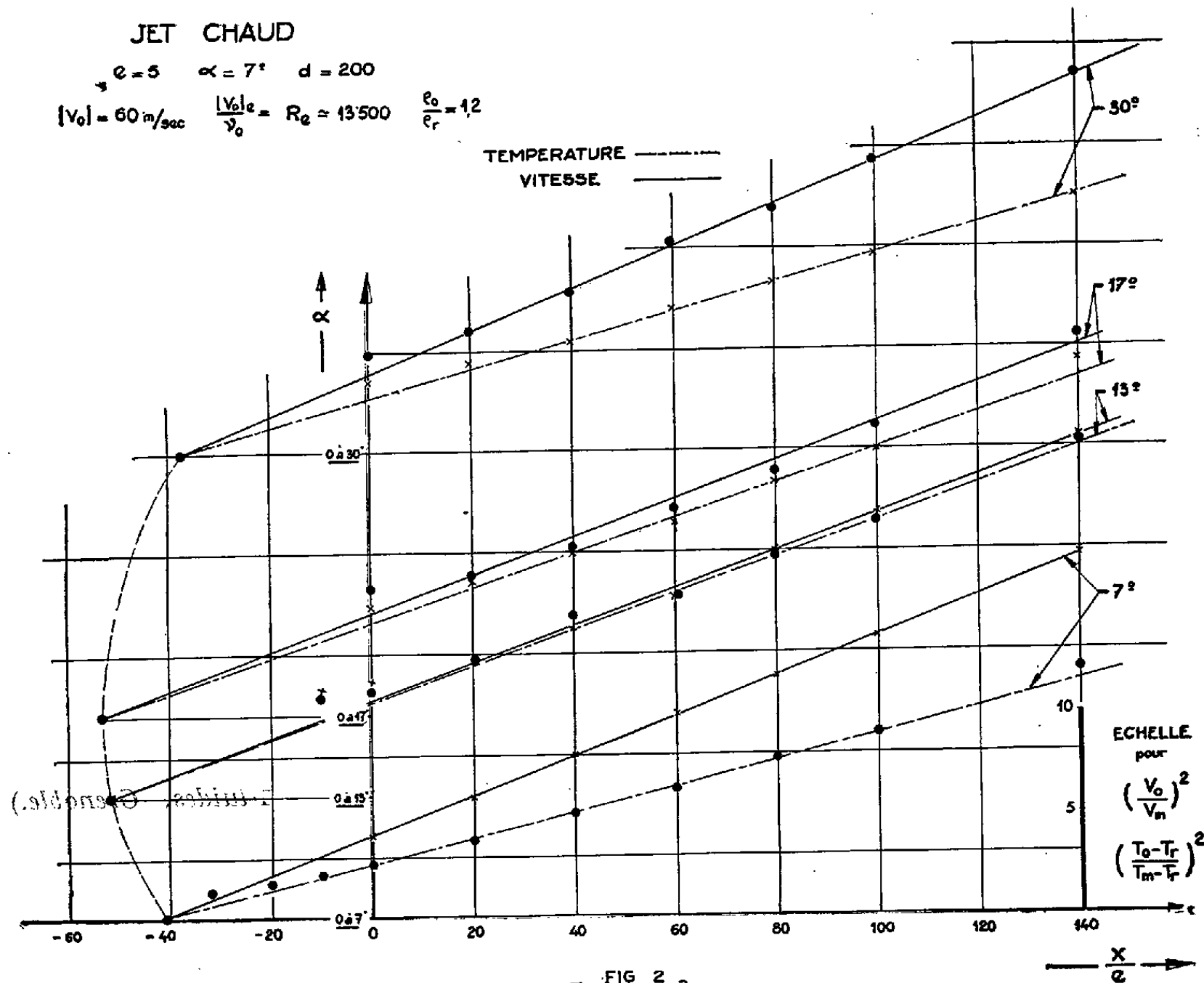
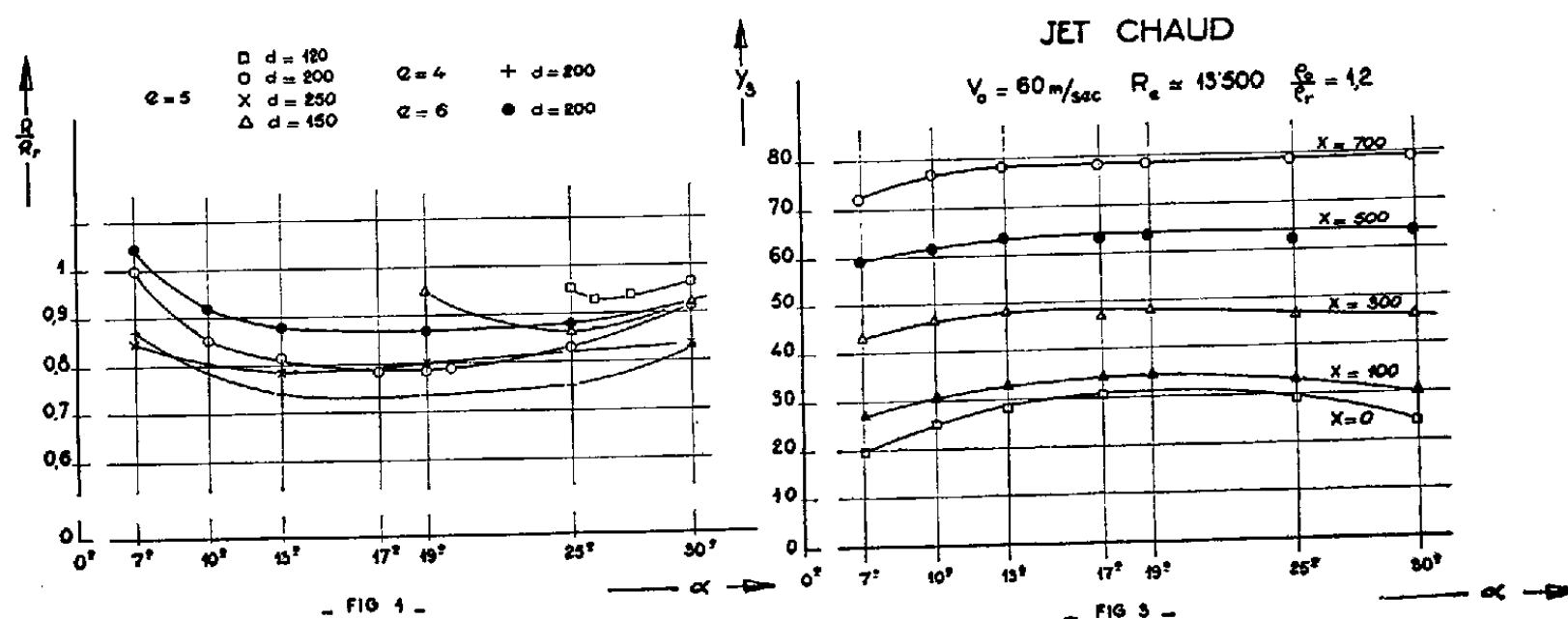
(Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.)



AÉRODYNAMIQUE. — *Évolution d'un jet chaud frappant sous une incidence variable une plaque plane lisse.* Note (*) de M. JEAN MATHIEU, présentée par M. Henri Villat.

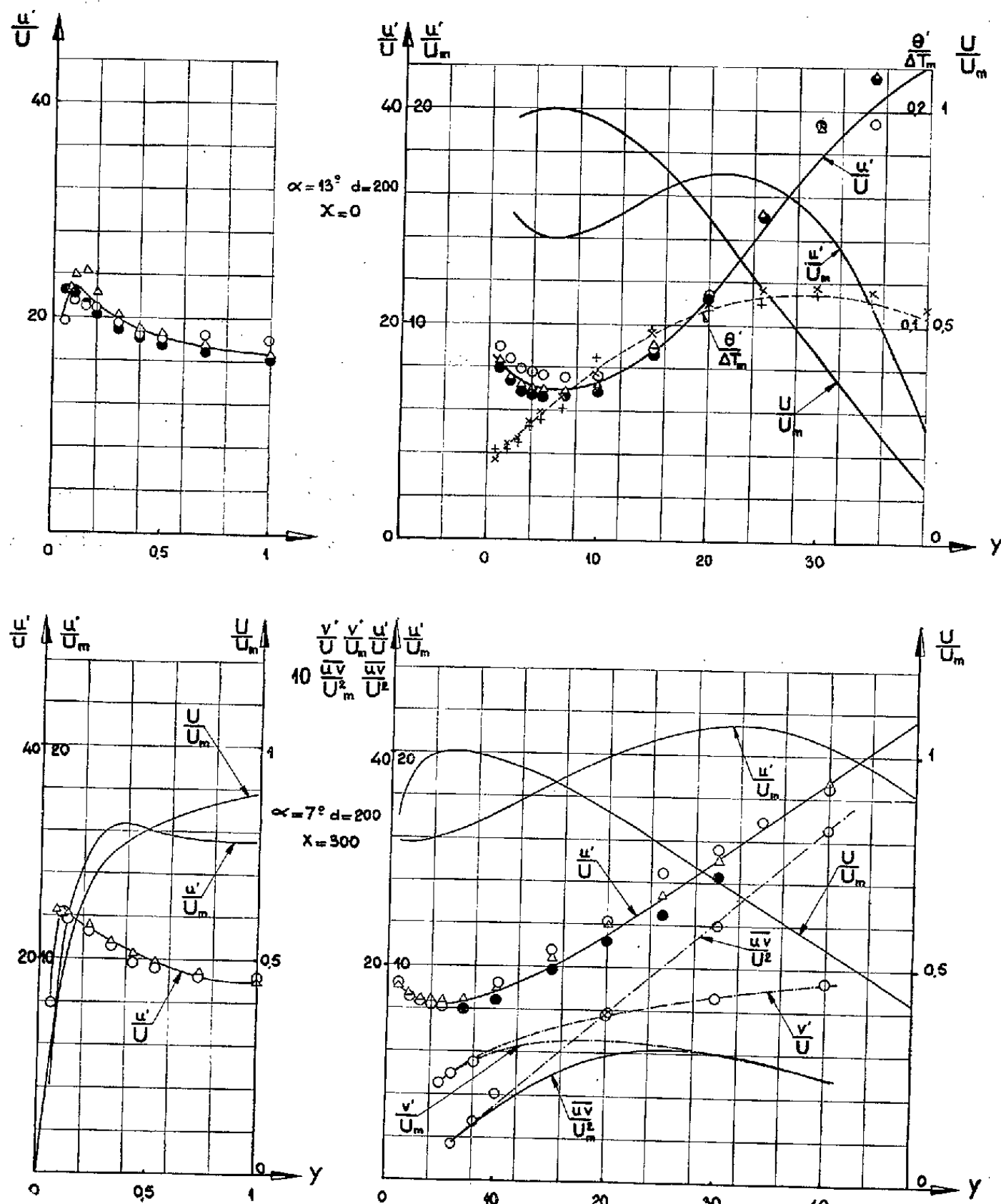
Les vitesses et les températures moyennes du jet ainsi que le flux de chaleur échangé avec la plaque ont été déterminés pour différentes configurations géométriques. Par ailleurs, certaines caractéristiques turbulentes du jet ont été mesurées.

La figure 1 montre en fonction de α , d et e ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾ l'évolution de la quantité de chaleur Q échangée entre jet chaud et plaque pour des



conditions aérothermiques données, rapportée à la chaleur Q_r transmise dans les mêmes conditions de vitesse et température pour $\alpha = 7^\circ$, $d = 200$ mm et $e = 5$ mm :

$$Q(\alpha) = \int_{x=-150 \text{ mm}}^{x=800 \text{ mm}} \Phi_p(x, \alpha) dx.$$



- FIG 4 -
GRANDEURS DE TURBULENCE EN %

La figure 2 qui représente pour quatre valeurs de α :

$$\left(\frac{|V_0|}{|V_m|} \right)^2 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\Delta T_0}{\Delta T_m} \right)^2$$

en fonction de x/e , rattache cette évolution au déplacement de la source virtuelle d'où semble issu le jet loin de la fente ($x \geq 100$). La figure 3 montre à différentes abscisses les variations de y_s en fonction de α .

L'évolution constatée du nombre de Margoulis $\mathcal{M}(x)$ lorsque α varie, n'accuse pas de minimum, ce qui laisse à penser que celui relevé pour $Q(\alpha)/Q_r$ est davantage lié aux conditions de l'écoulement dans le jet qu'à celles près de la paroi.

La figure 4 rend compte de certaines mesures de turbulence u'/U , u'/U_m , v'/U , v'/U_m , \overline{uv}/U_m^2 , $\theta'/\Delta T_m$ pour deux configurations de l'installation avec

$$u' = \sqrt{u^2}, \quad v' = \sqrt{v^2}, \quad \theta' = \sqrt{\theta^2}.$$

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) J. MATHIEU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1771.

(2) J. MATHIEU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1926.

(3) J. MATHIEU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2713.

(4) J. MATHIEU, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 33.

(5) JOHN ZERBE et JAMES SELNA, *N. A. C. A.*, T. N. 1070, 1946.

(6) STANLEY CORRSIN, *N. A. C. A.*, T. N. 1864, 1949.

(7) STANLEY CORRSIN et MAHINDER UBEROI, *N. A. C. A.*, Rap. 1040, 1951.

(8) DONALD S. JOHNSON, JOHN HOPKINS, *University Publication*, n° 55, août 1955.

(9) G. COMTE-BELLOT et J. MATHIEU, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3219.

(10) VAN DER HEGGE ZIJNEN, *Appl. Sc. Res.*, Section A, 7, 1958, p. 293-313.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.)

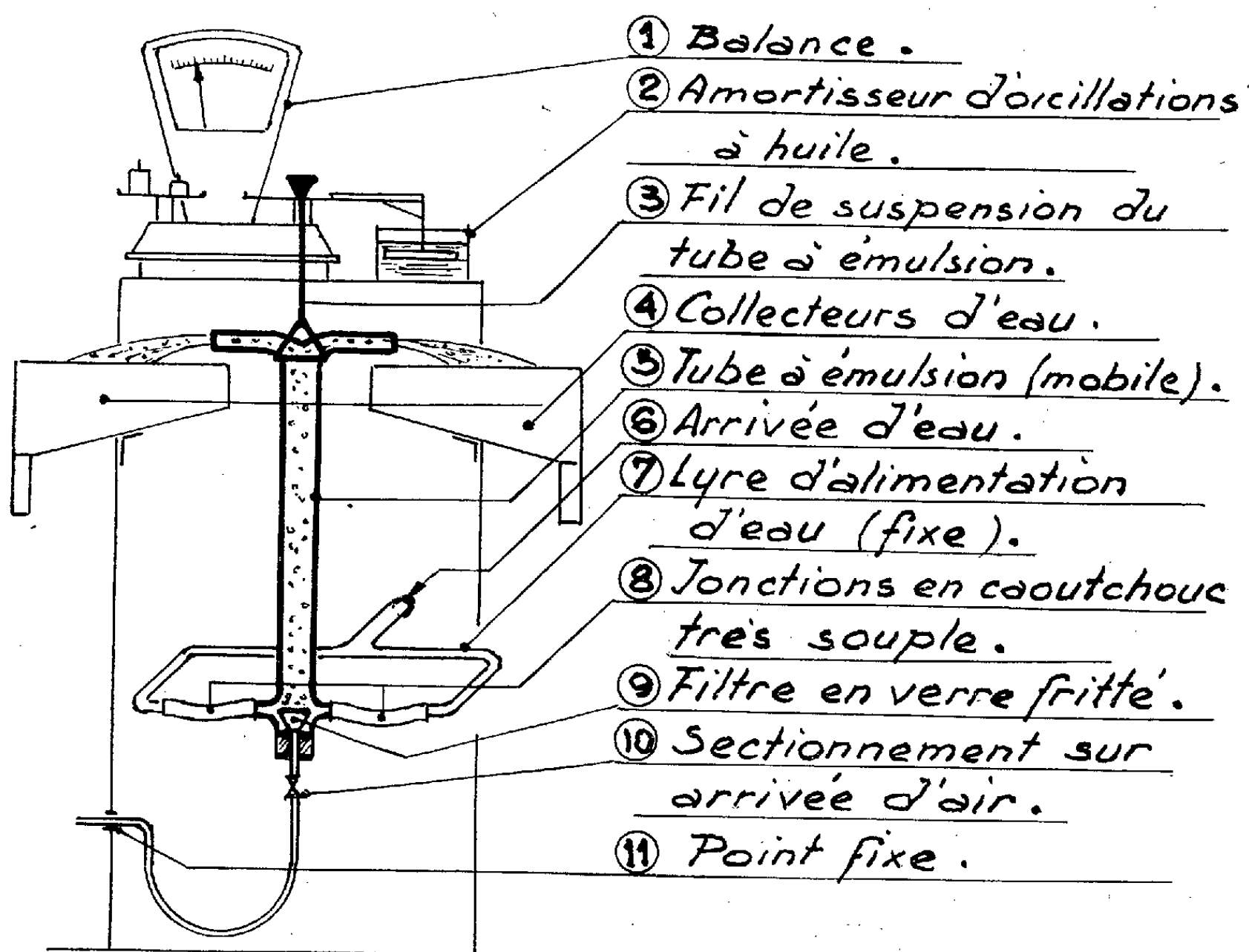
HYDRODYNAMIQUE EN DOUBLE PHASE. — *Mesure par pesée de la densité moyenne d'une émulsion liquide-gaz en mouvement vertical dans un canal.*
Note (*) de MM. **HENRI MONDIN** et **PHILIPPE VERNIER**, transmise par M. Louis Néel.

Pour étalonner un densitomètre à rayons γ (1), destiné à mesurer la concentration spatiale de vapeur dans un canal d'essais de réacteur nucléaire à ébullition, il est nécessaire de produire une émulsion de densité connue. Ce problème a été résolu par une méthode de double pesée.

L'étalonnage est effectué sur des émulsions eau-air. Le canal à émulsion, constitué par un tube vertical suspendu au plateau d'une balance, comporte :

1° à sa partie inférieure :

- une arrivée verticale d'air par l'intermédiaire d'un tuyau souple et d'un filtre en verre fritté, générateur de bulles;
- deux tubulures d'arrivée d'eau horizontales et symétriques reliées par l'intermédiaire de tuyaux souples à une lyre d'alimentation fixe;



2° à sa partie supérieure :

- deux tubulures horizontales et symétriques par lesquelles l'émulsion s'écoule en jets dans deux collecteurs d'évacuation.

Le plateau de la balance, relié au tube à émulsion, est solidaire d'une plaque métallique horizontale, immergée dans un bain d'huile et constituant un amortisseur d'oscillations.

La principale difficulté, que présente la pesée d'une émulsion en mouvement, provient de ce qu'on ne connaît pas les forces de liaison entre le tube à émulsion qui est mobile et les tubes d'alimentation qui sont fixes.

La réalisation de deux équilibres successifs, dans lesquels ces forces sont identiques, permet de s'affranchir de cette difficulté.

On laisse couler d'abord l'eau seule. On charge un des plateaux de la balance de manière à placer l'aiguille indicatrice dans une position repérée correspondant à la sensibilité maximum du dispositif.

Ensuite, on réalise l'émulsion désirée en ouvrant l'arrivée d'air. On enlève à la tare les poids nécessaires pour ramener l'aiguille dans sa position initiale. Le total des poids enlevés représente le poids d'eau qui a été remplacé par de l'air dans le canal. Connaissant le volume occupé par l'émulsion, on en déduit la densité de cette dernière.

En effet :

— les forces de liaison dont les composantes verticales sont faibles, sont très voisines dans les deux pesées parce que le système mobile occupe la même position par rapport au système fixe. Elles sont éliminées par différence. On a vérifié que leurs composantes verticales ne varient pas de manière appréciable lorsqu'on fait varier le débit d'eau (sans air), ou d'air (sans eau);

— les arrivées d'eau et d'air dans les tuyaux souples d'alimentation et les jets de départ de l'émulsion, se faisant horizontalement, produisent des réactions dont les composantes verticales sont nulles ou tout au moins négligeables (fait vérifié par des expériences préalables).

La sensibilité de la méthode peut être définie par la variation relative du taux volumétrique de l'émulsion correspondant au plus petit déplacement de l'aiguille appréciable avec certitude. Elle est essentiellement liée à la souplesse des tuyaux de jonction des arrivées d'eau.

Compte tenu de cette sensibilité et des diverses causes d'erreurs, l'erreur relative est :

— inférieure à $2/100^e$ pour des émulsions dont le taux volumétrique de gaz est compris entre 6 et 15 %;

— inférieure à $1/100^e$ pour des taux volumétriques de gaz compris entre 15 et 55 %.

Au-delà de 55 %, l'irrégularité de l'écoulement augmente rapidement et ne permet plus de mesure correcte.

Un dispositif analogue permet de réaliser la pesée d'une émulsion en écoulement horizontal, en utilisant un tube mobile dont les extrémités sont reliées par des tuyaux souples à des tubes fixes.

Ces appareils, verticaux ou horizontaux, permettent des études variées sur l'hydrodynamique en double phase, notamment l'étude du glissement. On peut, en effet, calculer la vitesse de glissement du gaz par rapport au liquide à partir des débits respectifs des deux phases et de la densité de l'émulsion.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(¹) H. H. HOOKER et G. F. POPPER, *Rapport Argonne National Lab.*, ANL 5766; M. PETRICK et B. S. SWANSON, *Rev. Scient. Instr.*, 29, n° 12, décembre 1958.

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Formation de mâcles par condensation d'une vapeur métallique sur une face (111) d'un monocristal de cuivre; dépôts de cuivre.* Note (*) de MM. **LUCIEN LAFOURCADE**, **PAUL LARROQUE** et **NGUYEN QUAT TI**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La face du monocristal préalablement nettoyée par les ions, à l'intérieur même du diffracteur, reçoit un jet de vapeur d'or ou de cuivre sous une incidence variable. Les diagrammes montrent que, sous incidence normale, la formation des mâcles est insignifiante, tandis qu'avec un jet de vapeur fortement oblique le diagramme de la mâcle est aussi intense que celui du cristal prolongeant le réseau du support.

Le monocristal de cuivre taillé suivant une face (111) subit un polissage mécanique, puis un polissage électrolytique avant d'être placé sur le porte-objet du diffracteur. A l'intérieur de l'appareil, un canon à ions

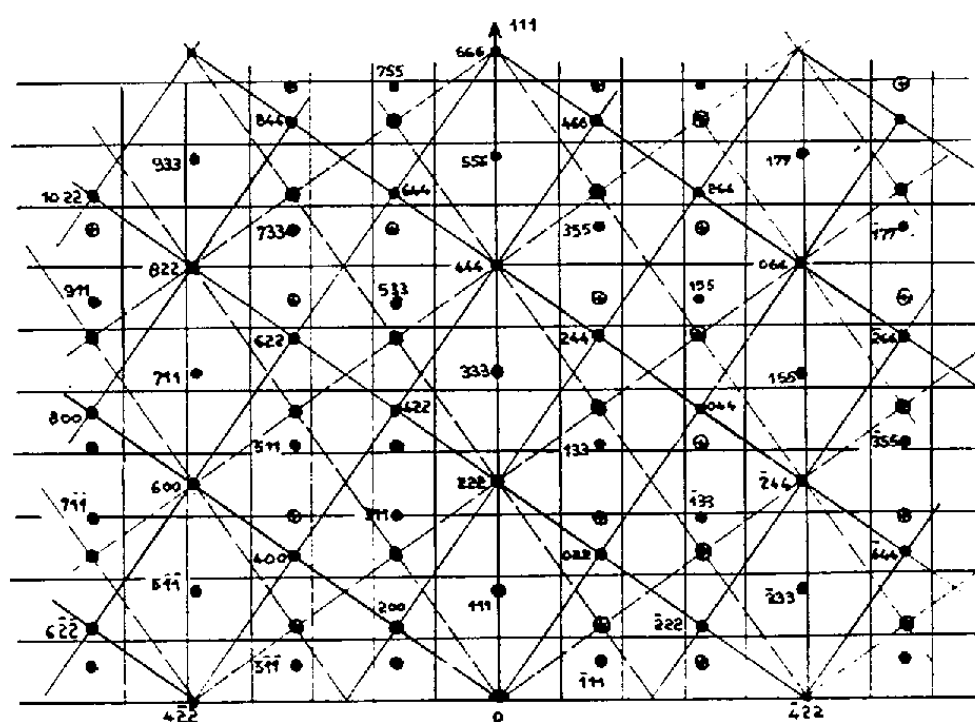


Figure 1

• SUPPORT
○ MÂCLE

oscillant permet d'effectuer un nettoyage ionique préalable du monocristal ⁽¹⁾ et de corroder le dépôt d'une façon très progressive pour en étudier la structure en profondeur jusqu'à ce qu'on retrouve le diagramme du support ⁽²⁾.

Les dépôts métalliques sont examinés en diffraction électronique par réflexion sous l'azimut [110]. Le diagramme du support est schématisé sur la figure 1 en cercles pleins. Lorsqu'il y a formation d'une mâcle ⁽³⁾, un calcul élémentaire, ou l'examen d'un modèle, ou encore une symétrie par rapport à la direction [111] du diagramme, montre que les taches supplémentaires (croix sur la figure 1) se trouvent sur les lignes du réseau réciproque parallèles à la direction [111]. Ces taches supplémentaires se placent au tiers de la distance qui sépare deux taches du support. Si l'on numérote ces lignes de 0 à n sur le diagramme à partir de celle qui passe

par la tache centrale, les réflexions de la macle se confondent avec celles du support, lorsque n est un multiple de trois (⁴).

Incidence normale : Diagrammes I (a, b, c). — Le diagramme Ia a été photographié avant toute corrosion du dépôt; ce dernier est alors relativement épais et microcristallin comme l'attestent les anneaux Debye-Scherrer continus.

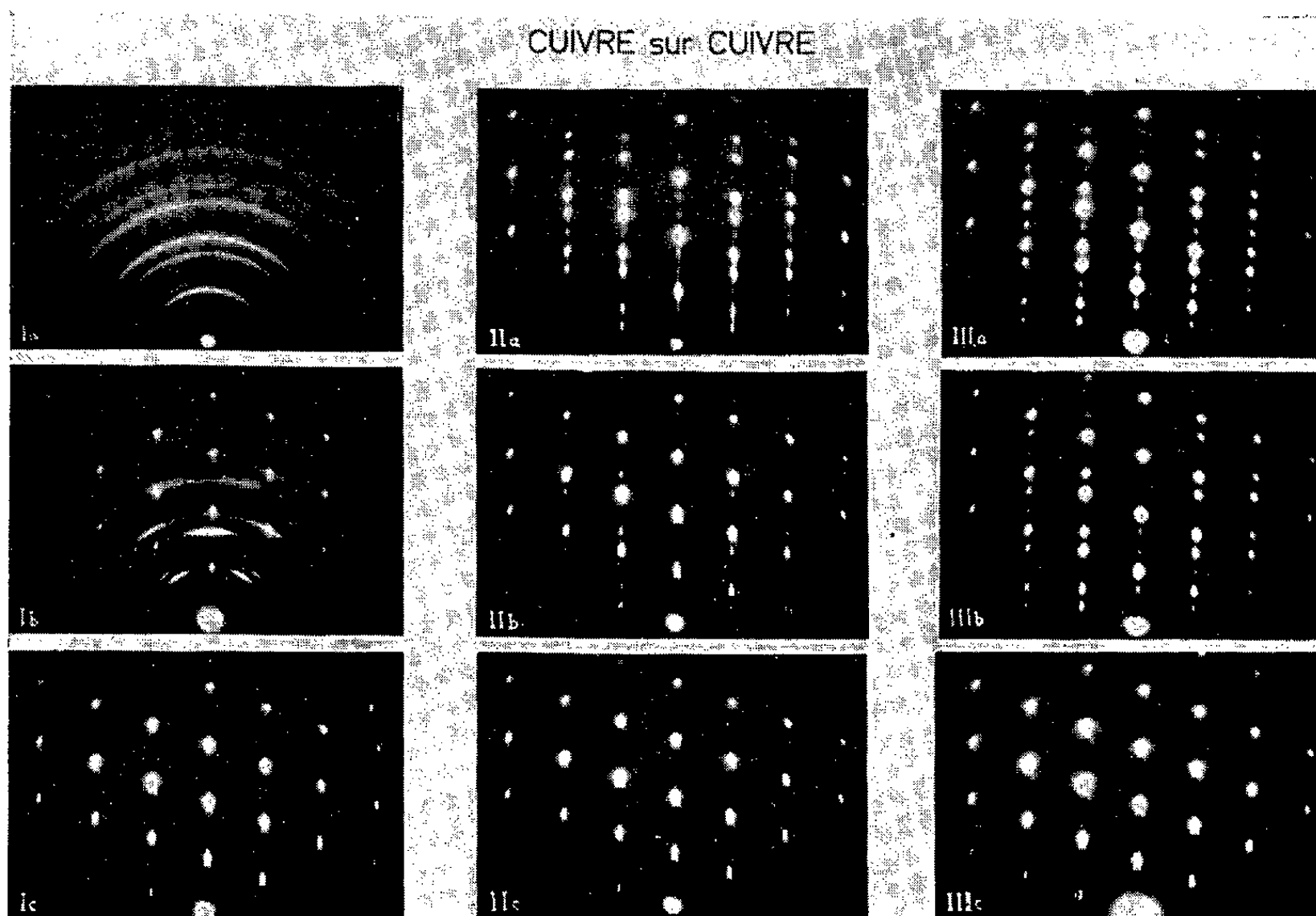


Fig. 2.

Le diagramme Ib, obtenu après une corrosion ionique modérée, ne contient plus d'anneaux continus, mais des arcs; les plans (110) du dépôt se placent parallèlement à la surface. Une corrosion plus poussée donne le diagramme du support sans qu'à aucun moment n'apparaissent les taches de la macle.

Incidence à 45° : Diagrammes II (a, b, c). — Le cliché II a fait apparaître les deux séries de points avec la même intensité. On peut donc admettre que 50 % des atomes déposés prolongent le réseau du support, alors que les autres se disposent en macle par rapport au réseau initial. Le cliché II b pris après une corrosion déjà intense contient encore les réflexions de la macle, mais avec une faible intensité, tandis que réapparaît, très intense, le diagramme du support. Une corrosion encore plus poussée ne donne plus que le diagramme du support (fig. II c).

Incidence presque rasante : Diagrammes III (a, b, c). — L'épaisseur du dépôt est alors nécessairement faible; on observe de nouveau les deux

série de réflexions avec une forte intensité, celles de la macle disparaissent rapidement par corrosion ionique. On observe d'ailleurs des taches nouvelles d'intensité plus faible, dont la cause est mal déterminée, de sorte que le diagramme du film non corrodé contient trois fois plus de points que le diagramme du support; toutes les réflexions nouvelles se trouvent sur les lignes du réseau réciproque parallèles à la direction [111], y compris les lignes du diagramme telles que n soit un multiple de trois.

L'apparition de ces taches est peut-être liée à la faible résolution du réseau normalement à la surface ou à la forme des aspérités responsables du diagramme. L'existence de ces taches sur la ligne d'ordre $n = 0$ semble exclure qu'on puisse les attribuer à des macles successives. D'ailleurs, il n'a jamais été observé d'autres macles que par rapport à la surface du support. En effet, le diagramme obtenu sous l'azimut [110] contient deux directions [111], et les diagrammes montrent qu'une seule des deux familles de lignes parallèles à ces directions contient des taches supplémentaires. D'autre part, si l'observation est faite suivant un deuxième azimut [110] contenu dans la surface, on obtient encore le même diagramme avec une seule famille de taches supplémentaires.

Conclusion. — La croissance épitaxiale du dépôt est étroitement liée à l'inclinaison du jet de vapeur par rapport à la surface; il semble donc qu'elle ne puisse pas être prévue au moyen des considérations énergétiques habituelles.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) CH. FERT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 333.

(2) NGUYEN QUAT TI, *Thèse 3^e cycle*, Faculté des Sciences, Toulouse, 1957.

(3) Z. G. PINSKER, *Electron diffraction*, Butterworths Scientific Publications, London, 1953, p. 211-240.

(4) OSWALD HAASE, *Z. Naturforschung*, 11 a, 1956, p. 862-864.

SPECTROSCOPIE. — *Le spectre d'absorption infrarouge des cyanures complexes cristallisés.* Note (*) de MM. **ANTONIO HIDALGO** et **JEAN-PAUL MATHIEU**, présentée par M. Jean Lecomte.

A. Nous avons étudié le spectre d'absorption des sels de potassium d'anions complexes appartenant aux types suivants : $M(CN)_2$, $M(CN)_4$, $M(CN)_6$, $M(CN)_8$, à l'état de cristaux pulvérisés ⁽¹⁾. Le spectromètre était un Perkin-Elmer 21 (double faisceau et double passage) muni d'un prisme de fluorine dans le domaine spectral allant de 1900 à 2200 cm^{-1} , d'un prisme de bromure de césium dans la région comprise entre 250 et 700 cm^{-1} . Dans quelques cas, les mesures dans cette région ont été confirmées à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 12 C, muni d'un prisme d'iodure de césium. Les nombres d'onde des maxima d'absorption et l'indication qualitative de l'intensité des bandes sont donnés dans le tableau suivant :

$M(CN)_2$:

Hg⁺⁺ : 338 (f); 409 (m); 441 (tF); 466 (f); 537 (tf); 662 (tf); 2132 (tf); 2193 (tF);
 Ag⁺ : 300 (f); 390 (F); 1953 (tf); 2105 (tf); 2140 (tF);
 Au⁺ : 354 (f); 427 (tF); 540 (tf); 2101 (tf); 2141 (tF).

$M(CN)_4$:

Zn⁺⁺ : 315 (f); 347 (m); 356 (m); 420 (tf); 467 (tf); 543 (tf); 628 (tf); 2105 (tf);
 2121 (tf); 2155 (tF);
 Cd⁺⁺ : 245 (m); 313 (F); 318 (tF); 351 (m); 442 (tf); 505 (tf); 2101 (tf); 2114 (tf);
 2146 (F);
 Hg⁺⁺ : 234 (m); 318 (F); 331 (tF); 338 (F); 409 (f); 428 (m); 507 (tf); 617 (tf); 2104 (tf);
 2119 (tf); 2151 (tF);
 Cu⁺ : 286 (m); 299 (F); 308 (F); 362 (m); 599 (tf); 2045 (tf); 2079 (tF);
 Ni⁺⁺ : 298 (f); 415 (m); 420 (m); 468 (tf); 539 (tf); 2079 (tf); 2110 (tf); 2119 (F);
 Pd⁺⁺ : 279 (m); 393 (F); 450 (f); 558 (f); 2046 (tf); 2142 (F);
 Pt⁺⁺ : 297 (m); 407 (F); 465 (f); 503 (m); 564 (tf); 678 (tf); 2092 (tf); 2132 (tF);
 Au⁺⁺⁺ : 286 (m); 412 (tF); 426 (tF); 462 (m); 597 (m); 2151 (tf); 2195 (tF).

$M(CN)_6$:

Cr⁺⁺⁺ : 332 (m); 339 (F); 354 (m); 457 (tF); 537 (tf); 2086 (tf); 2132 (tF);
 Mn⁺⁺⁺ : 360 (F); 378 (f); 481 (m); 2075 (tf); 2092 (f); 2114 (tF); 2123 (F);
 Fe⁺⁺⁺ : 379 (F); 389 (tF); 402 (F); 510 (m); 2070 (tf); 2110 (F);
 Co⁺⁺⁺ : 412 (tF); 420 (tF); 563 (m); 2092 (tf); 2127 (tF);
 Rh⁺⁺⁺ : 386 (tF); 454 (tf); 512 (F); 523 (tF); 2101 (tf); 2137 (tF);
 Ir⁺⁺⁺ : 399 (F); 483 (tf); 510 (F); 522 (tF); 616 (tf); 2096 (tf); 2132 (tF);
 Mn⁺⁺ : 303 (f); 386 (F); 478 (f); 526 (F); 2024 (m); 2032 (tF); 2044 (F); 2061 (m);
 2075 (F); 2087 (F); 2114 (m); 2123 (f);
 Fe⁺⁺ : 356 (f); 413 (F); 484 (f); 512 (f); 585 (F); 1984 (tf); 2008 (tf); 2024 (F);
 2033 (F); 2043 (tF); 2052 (tF); 2065 (F); 2075 (F); 2096 (m); 2109 (f);
 Ru⁺⁺ : 374 (f); 465 (tf); 546 (F); 581 (tf); 1999 (tf); 2020 (tf); 2040 (F); 2045 (m);
 2058 (tF); 2063 (F); 2079 (F); 2088 (F); 2114 (m);
 Os⁺⁺ : 390 (m); 463 (f); 550 (m); 632 (tf); 1949 (tf); 2008 (tf); 2024 (F); 2033 (m);
 2045 (F); 2057 (m); 2070 (f); 2083 (m); 2114 (f).

[Mo(CN)₈]K₄ : 358 (F); 374 (F); 393 (F); 434 (f); 465 (f); 502 (tf); 515 (f); 2062 (tf);
 2080 (tf); 2103 (tF); 2128 (tF).

B. Dans les domaines de fréquence étudiés, le spectre d'absorption est déterminé avant tout par la configuration de l'ion complexe, comme le montre la coïncidence des bandes les plus fortes avec celles qu'on observe dans les spectres d'absorption et de diffusion des mêmes composés en solution ⁽²⁾, ⁽³⁾. Rappelons que le spectre d'absorption des ions libres doit contenir les nombres suivants de fréquences fondamentales, selon la symétrie de l'ion complexe : $[M(CN)_2]$ groupe D_{∞} : 2 fréquences de type A_u , 2 de type E_u ; $[M(CN)_4]$ groupe T_d : 4 F_2 ; $[M(CN)_4]$ groupe D_{4h} : 2 A_{2u} , 4 E_u ; $[M(CN)_6]$ groupe O_h : 4 F_{1u} . Nous proposons les valeurs suivantes des fréquences fondamentales :

<i>Groupe D_{∞h}, type A_u ou E_u.</i>									
Hg ⁺⁺	338	441	2 195	Au ⁺	354	427	2 141		
Ag ⁺⁺	300	390	2 140						
<i>Groupe T_d, type F₂.</i>									
Zn ⁺⁺	315	356	2 155	Hg ⁺⁺	234	331	2 151		
Cd ⁺⁺	245	318	2 146	Cu ⁺	~300	362	2 079		
<i>Groupe O_h, type F_{1u}.</i>									
Cr ⁺⁺⁺	339	459	2 132	Ir ⁺⁺⁺	386	~517	2 132		
Mn ⁺⁺⁺	360	481	~2 120	Mn ⁺⁺	386	526	~2 060		
Fe ⁺⁺⁺	390	510	2 110	Fe ⁺⁺	413	585	~2 050		
Co ⁺⁺⁺	420	563	2 127	Ru ⁺⁺	374	546	~2 060		
Rh ⁺⁺⁺	399	~515	2 137	Os ⁺⁺	390	550	~2 050		
<i>Groupe D_{4h}, type A_{2u} ou E_u.</i>									
Ni ⁺⁺	298	415	539	2 119	Pt ⁺⁺	297	407	503	2 132
Pd ⁺⁺	280	393	558	2 142	Au ⁺⁺⁺	286	~420	597	2 195

La dernière des deux fréquences E_u dans le groupe $D_{\infty h}$ est vraisemblablement de l'ordre de 100 cm^{-1} ⁽⁴⁾ : elle ne peut donc apparaître dans nos spectres. Il en est de même de la dernière fréquence F_2 dans le groupe T_d et de la dernière fréquence F_{1u} dans le groupe O_h , ainsi que le montre la comparaison avec le spectre de diffusion ⁽³⁾, ⁽⁵⁾. Dans le groupe D_{4h} , l'une des vibrations E_u aurait une fréquence de l'ordre de 80 cm^{-1} , d'après Sweeny ⁽⁶⁾ et l'on doit s'attendre à ce que l'une des vibrations de type A_{2u} ait une fréquence du même ordre de grandeur. Les bandes très faibles qui accompagnent vers les basses fréquences les bandes très fortes de la région 2100 cm^{-1} sont dues à la structure isotopique des groupes CN ⁽⁴⁾. Les bandes faibles situées entre 400 et 700 cm^{-1} sont vraisemblablement attribuables à des harmoniques ou à des combinaisons.

C. L'influence de l'état cristallin sur la structure des bandes fondamentales ne pourrait être complètement discutée que si l'on observait l'absorption de lames monocristallines, et si l'on connaissait la structure cristalline des composés examinés. On peut cependant tirer quelques conclusions de l'examen des spectres actuels. Ainsi, le passage de la symétrie T_d des

ions tétraédriques $M(CN)_4$, dans les cristaux cubiques ($M = Zn, Cd, Hg$), à la symétrie C_3 dans le cristal ternaire de $K_3[Cu(CN)_4]$, joint aux couplages dans la maille, doit avoir pour effet de rendre triples les bandes correspondant aux fréquences F_2 : c'est l'origine de la complexité des bandes de basse fréquence de ce composé. C'est également en tenant compte des cessations de dégénérescence et des couplages que Bonino ⁽⁷⁾ a interprété la multiplicité des fréquences voisines de 2050 cm^{-1} dans le spectre de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ monoclinique ⁽⁸⁾. Nous avons confirmé les résultats expérimentaux de cet auteur et nous les avons retrouvés dans le spectre des composés de Ru et d'Os, dont la structure est identique à celle du composé de Fe ⁽⁹⁾ et dans celui du manganocyanure, dont les cristaux sont vraisemblablement isomorphes ⁽¹⁰⁾. Reste à expliquer pourquoi la bande vers 2100 cm^{-1} est simple dans le spectre des complexes des ions $[M(CN)_6]$ lorsque M est un métal trivalent. Les cristaux des composés de Cr, Mn, Fe Co, Rh, Ir, anhydres et orthorhombiques, ont une structure partiellement désordonnée ⁽¹¹⁾, ce qui peut empêcher la résolution de la bande. Mais il est également certain que les actions mutuelles des groupes CN d'un même ion complexe sont plus importantes dans les ions où l'atome central est bivalent ⁽²⁾, ce qui peut produire des séparations de fréquence plus importantes.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) Nous devons une partie de ces substances à M^{lle} J. Brigando.

(2) J.-P. MATHIEU et H. POULET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2315.

(3) J.-P. MATHIEU et S. CORNEVIN, *J. Chim. Phys.*, 36, 1959, p. 271.

(4) L. H. JONES, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1578; 27, 1957, p. 468.

(5) H. POULET et J.-P. MATHIEU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2079.

(6) D. M. SWEENEY, I. NAKAGAWA, S. MIZUSHIMA et J. V. QUAGLIANO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 889.

(7) G. B. BONINO, *Rend. Accad. Lincei*, 20, 1956, p. 418.

(8) Cette interprétation est confirmée par l'étude du spectre Raman des cristaux, d'après des mesures inédites de J.-P. Mathieu.

(9) V. POSPELOV et G. ZHDANOV, *Structure Reports*, 11, 1947, p. 421.

(10) O. CHRISTENSEN, *J. prakt. Chem.*, 31, 1885, p. 171.

(11) Y. OKAYA, *Acta Crystallographica*, 10, 1957, p. 799.

(Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude de bromates anhydres et hydratés par spectrographie d'absorption infrarouge*. Note (*)
de M^{lle} CLAUDE ROCCHICCIOLI, présentée par M. Jean Lecomte.

Les ions BrO_3^- ont la forme de pyramides de symétrie C_{3v} . On a identifié leurs vibrations fondamentales dans leurs spectres d'absorption infrarouge. Les spectres des bromates hydratés présentent quelques bandes supplémentaires attribuées à la rotation gênée de l'eau.

Nous avons étudié quelques bromates métalliques par spectrographie d'absorption infrarouge entre 300 et 4 000 cm^{-1} , à l'aide de spectrographes Perkin-Elmer, à simple et à double faisceau, équipés de prismes en bromure de césium, chlorure de sodium et fluorine.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons classer les bromates étudiés en deux catégories : d'une part les bromates anhydres et monohydratés, et d'autre part les bromates hexahydratés et les bromates dihydratés correspondants.

1. *Bromates anhydres et monohydratés*. — Il s'agit des bromates de sodium, potassium, argent, baryum, strontium et plomb. Les résultats (en cm^{-1}) sont consignés dans le tableau suivant :

NaBrO_3	366	444	802	826
K BrO_3	358	429	780 792	825
AgBrO_3	354 386	435 762	788 799	
$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	361 387	435	784	810 816
$\text{Sr}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	367 398	442	776	820 831
$\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	364	442	798	829

Il a été fait un certain nombre de spectres de diffusion Raman de solutions aqueuses et de cristaux de bromates alcalins. On en a déduit que les ions BrO_3^- possèdent la symétrie C_{3v} et sont caractérisés par les quatre vibrations fondamentales : ν_1 vibration de valence symétrique, ν_2 vibration de déformation symétrique, ν_3 vibration de valence asymétrique, et ν_4 vibration de déformation asymétrique, ν_1 et ν_2 étant simples, ν_3 et ν_4 doubles dégénérées. S. T. Shen, Y. T. Yao et T. Y. Wu ⁽¹⁾ indiquent : ν_1 806, ν_2 421 et ν_4 356 cm^{-1} (ils n'observent pas de raie correspondant à ν_3). H. Siebert ⁽²⁾ fournit les nombres suivants : 805 (ν_1), 418 (ν_2), 830 (ν_3) et 356 (ν_4) cm^{-1} pour des solutions aqueuses de bromates alcalins. Les cristaux de Na BrO_3 ⁽³⁾ présentent un spectre de diffusion Raman qui comporte quelques raies supplémentaires en raison du couplage des quatre molécules contenues dans la maille cristalline.

Nous observons quatre régions principales d'absorption. Par comparaison avec les spectres de diffusion Raman, nous pouvons penser qu'elles correspondent aux quatre vibrations fondamentales qu'on doit attendre dans l'hypothèse de la symétrie C_{3v} . ν_1 donne naissance à la bande située

vers $790\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, ν_2 à la bande située en moyenne à 435 cm^{-1} , ν_3 à celle de 825 cm^{-1} et ν_4 à celle de 355 cm^{-1} . On observe parfois des dédoublements, vraisemblablement dus au couplage des oscillations des molécules contenues dans la maille cristalline. La vibration ν_3 n'apparaît pas dans le spectre du bromate d'argent, et on observe par contre une bande à 762 cm^{-1} , qui pourrait être due au couplage.

D'une manière générale, les spectres d'absorption infrarouge concordent bien avec les spectres de diffusion Raman, et confirment la configuration pyramidale des ions BrO_3^- .

2. *Bromates hydratés.* — Nous avons étudié les bromates de cobalt, nickel, magnésium, zinc et cuivre, cristallisés avec 6 mol d'eau, qui forment un octaèdre autour de l'atome de métal. Déshydratés partiellement, ils conduisent aux dihydrates correspondants. Dans le tableau suivant, on peut lire les nombres d'ondes en cm^{-1} relevés dans les spectres des hexahydrates.

Co...	357 (F)	418 (F)	<i>512 (f)</i>	675 (F)	778	797 (F)	855 (m)	1 675 (F)	3 290 (F)	3 460 (f)
Ni...	357 (F)	430 (F)	<i>492 (F)</i>	695 (F)	779	796 (F)	820 872 (m)	1 680 (F)	3 280 (F)	
Mg...	356 (F)	399	432 (f)	<i>481 (F)</i>	658 (F)	763 (f)	807 (m)	823 (f)	1 665 (F)	3 300 (F)
Zn...	358 (F)		422 (F)	<i>489 (f)</i>	671 (f)	805 (F)	823 (f)	829 (f)	1 625 (F)	3 450 (F)
Cu...				<i>495 (f)</i>		799 (F)	823 (m)		1 645 (F)	3 165 3 365 3 475 (F)

Dans la région des vibrations fondamentales de l'ion BrO_3^- , on décèle d'une part des bandes qui concordent avec celles des bromates anhydres, et d'autre part deux ou trois bandes supplémentaires (en italique). Puis, entre 1600 et 4000 cm^{-1} , on observe les vibrations dues aux molécules d'eau. Les bromates de cobalt, nickel et magnésium montrent, dans la région des vibrations de valence une très forte absorption vers 3300 cm^{-1} , caractéristique d'une eau assez liée, et dans la région de la vibration de déformation une forte bande vers 1680 cm^{-1} . Par contre, le bromate de zinc montre deux maximums très forts à 3450 et 3510 cm^{-1} , indiquant une eau assez peu liée. Ces bandes se déplacent par deutération avec des rapports variant de 1,33 à 1,36.

Considérons maintenant les dihydrates. Voici les positions des bandes en cm^{-1} relevées dans leurs spectres entre 300 et 4000 cm^{-1} .

o...	360 (F)	425 (f)	465 (F)	<i>568 (tf)</i>	675 (m)	777-788 (F)	823	1 644 (F)	3 348 (F)	3 425 (F)
i...	358 (m)	429 (f)	486 (F)		625 (f)	779 (F)	829	1 652 (F)	3 270 (m)	3 380 (F)
g...	370 (m)		465 (F)	<i>559 (tf)</i>	671 (m)	775 (f)	816 (F)	849	1 650 (F)	3 250 3 325 3 472 (F)
n...			470 (F)		671 (f)	768 (m)	808 (F)	823	1 640 (F)	3 230 3 333 3 450 (F)
u...									1 645 (F)	3 235 (F) 3 365 (m)

On observe, du moins chez les bromates de cobalt et de nickel, les bandes caractéristiques des bromates, et quelques bandes supplémentaires (en caractères gras et en italique). Dans la région de vibration de l'eau, on remarque que pour les bromates de cobalt et de nickel dihydratés, l'eau est moins liée que pour les hexahydrates correspondants. Le bromate

de zinc monohydraté est, au contraire, caractérisé par une eau plus liée.

Il reste à interpréter les bandes supplémentaires observées dans la région de basses fréquences (300 à 900 cm^{-1}). Certaines de ces bandes disparaissent par déshydratation, et la plupart se déplacent par deutération. Nous pensons que leur origine est due à l'eau, et qu'elles correspondent à des rotations gênées de la molécule.

Le bromate de cobalt hexahydraté présente ainsi trois bandes manifestement dues à l'eau : la 1^{re} à 855 cm^{-1} qui n'existe plus dans le spectre de $\text{Co}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et qui se déplace par deutération à 584 cm^{-1} , la 2^e à 675 cm^{-1} qui se déplace par deutération à 519 cm^{-1} , et la 3^e à 512 cm^{-1} , qui n'existe plus dans le spectre du bromate deutéré (elle peut se trouver confondue avec les bandes des bromates). D'une façon analogue, le bromate de nickel hexahydraté présente trois bandes supplémentaires : la 1^{re} à 872 cm^{-1} , qui disparaît par déshydratation et se déplace par deutération à 600 cm^{-1} , la 2^e à 695 cm^{-1} qui se déplace par deutération à 535 cm^{-1} , et la 3^e à 492 cm^{-1} qui disparaît par deutération. Enfin, dans le spectre de $\text{Mg}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, on observe aussi trois bandes qui se comportent de la même façon : la 1^{re} à 763 cm^{-1} qui disparaît par déshydratation et se déplace par deutération à 572 cm^{-1} , la 2^e à 658 cm^{-1} qui se déplace par deutération à 510 cm^{-1} , et la 3^e à 481 cm^{-1} qui disparaît par deutération. On peut rapprocher ces trois bromates par la similitude de leurs bandes de l'eau vers 3 300 cm^{-1} , et par la façon analogue dont leurs trois bandes de rotation gênée se comportent au cours de la déshydratation et de la deutération.

Le bromate de zinc hexahydraté peut être mis à part : il est caractérisé par une eau moins liée, et par deux bandes supplémentaires, dues à la rotation gênée de l'eau : l'une à 671 cm^{-1} , qui se déplace par deutération à 527 cm^{-1} , et l'autre à 489 cm^{-1} , qui disparaît par deutération.

Considérons maintenant les dihydrates. Parmi leurs bandes supplémentaires, il en est une qui ne paraît pas être due à l'eau : celle située vers 465-486 cm^{-1} (en caractères gras). En effet, on la retrouve aussi forte dans le spectre des corps deutérés. Elle provient peut-être de vibrations du réseau ou de couplages. Mais la bande située vers 670 cm^{-1} se déplace par deutération et peut s'expliquer par une rotation gênée. Quant aux deux bandes très faibles de 568 et 559 cm^{-1} des bromates de cobalt et de magnésium, elles n'existent plus dans les corps deutérés ; leur origine reste, par suite, douteuse.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 235-238.

(2) *Z. anorg. allgem. Chem.*, 275, 1954, p. 225-240.

(3) L. COUTURE et J. P. MATHIEU, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 521.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre de vibration-rotation de la triméthylamine dans l'infrarouge lointain*. Note (*) de MM. VINCENZO LORENZELLI, KARL DIETER MÖLLER et ARMAND HADNI, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude du spectre d'absorption de la triméthylamine à l'état gazeux entre 18 et 45 μ , avec un spectrographe à réseau. Résolution des bandes vers 363,4 et 423 cm^{-1} . Interprétation des résultats.

A. Le spectre de la triméthylamine a fait déjà l'objet de quelques études dans l'infrarouge ⁽¹⁾, mais, par suite de la difficulté d'atteindre la région des grandes longueurs d'onde et de la résolution encore insuffisante des spectrographes utilisés, l'attribution complète des basses fréquences se présente encore un peu douteuse. Le spectre de diffusion a été étudié par K. W. F. Kohlrausch ⁽²⁾, qui a fait une attribution des vibrations du squelette, et calculé les constantes de force avec un système de forces de valence : les résultats ont été confirmés par les taux de polarisation des raies, obtenues par A. Ananthakrishnan ⁽³⁾.

Nous avons examiné le spectre de la triméthylamine à l'état gazeux, entre 18 et 45 μ , avec un spectrographe à réseau, dont nous avons donné les caractéristiques dans un travail précédent ⁽⁴⁾.

Le composé avait été préparé par R. Mainard, de la Faculté des Sciences de Nancy, suivant la méthode de R. Adams et C. S. Marvel ⁽⁵⁾. Cette méthode a été modifiée et permet d'obtenir l'amine pure sans vapeur d'eau. Un contrôle, fait sur le doublet d'absorption de l'ammoniac vers 11 μ , a montré que la teneur en ammoniac était très faible.

B. Les résultats de nos mesures exprimés en nombres d'ondes, sont résumés dans le tableau suivant :

	297 f	353,2 m	423 m	459,6 ff
	-	360,8 F	-	465,0 f
	-	361,9 F	-	468,2 m
	-	364,9 F	-	476,2 m
	-	367,2 F	-	480,6 F
Infrarouge (nos mesures).....	-	380,5 m	-	486,3 F
	-	-	-	490,6 f
	-	-	-	496,5 f
	-	-	-	504,3 m
	-	-	-	510,5 m
	-	-	-	519,7 m
	-	-	-	531,4 m
Raman (Kohlrausch).....	272 D	368 P	424 D	-

La bande comprise entre 385 et 330 cm^{-1} , qui n'avait jamais été résolue jusqu'à présent, a montré une structure complexe avec quatre maximums intenses, dont la position moyenne est 363,4 cm^{-1} , et deux bandes larges

d'intensité sensiblement plus faible. Son enveloppe s'accorde bien avec celle qu'on peut prévoir pour une bande correspondant à une oscillation parallèle d'un rotateur symétrique. En plus, la raie de diffusion, qui correspond à cette oscillation, est polarisée. L'oscillation appartient donc à la classe A_1 du groupe de points C_{3v} , qui représente la symétrie de la molécule $(CH_3)_3N$, et la bande correspond sans doute à la déformation symétrique du squelette $N-C_3$.

On s'attend, en outre, en-dessous de 400 cm^{-1} , à une vibration de torsion doublement dégénérée des groupements CH_3 . L'autre oscillation de torsion qu'on peut prévoir, appartient à la classe A_2 : elle est donc inactive à la fois dans l'infrarouge et dans le Raman. Nous avons trouvé une faible absorption, vers 297 cm^{-1} , pas encore signalée dans l'infrarouge, qui correspond à la raie de diffusion 273 cm^{-1} à l'état liquide. Elle est donc sûrement attribuable à la vibration de torsion, doublement dégénérée, des groupements CH_3 . Pour justifier la différence entre les fréquences infrarouge et Raman, il faut considérer que nos résultats sont obtenus à l'état gazeux, tandis que le spectre de diffusion a été mesuré sur le liquide : les vibrations de torsion sont très sensibles aux empêchements stériques, qui peuvent provenir d'un changement dans l'état physique.

Dans la région comprise entre 400 et 500 cm^{-1} , nous avons trouvé deux bandes dont l'une, assez large et d'intensité moyenne, est centrée vers 423 cm^{-1} , et l'autre, très large, s'étend entre 540 et 460 cm^{-1} avec plusieurs maximums, dont nous avons donné la fréquence et l'intensité dans le tableau : son maximum peut se placer entre les deux raies les plus intenses, c'est-à-dire à 483 cm^{-1} .

La première bande correspond bien à la raie Raman dépolarisée à 424 cm^{-1} jusqu'à présent attribuée sans aucun doute à la vibration antisymétrique de déformation du squelette. La deuxième, intense en infrarouge, n'a pas de correspondance en Raman. Un maximum d'absorption à 487 cm^{-1} , dans l'infrarouge, se trouve déjà dans le travail de Barceló et Bellanato, qui n'avaient pas été en mesure d'en donner une explication, et de l'un de nous (avec la résolution de la plus grande partie des maximums). Nous avons essayé de déterminer à quelle classe la bande peut appartenir avec le calcul des espacements prévus des bandes, mais notre résolution reste malheureusement encore insuffisante pour conduire à quelque certitude.

Au choix de la bande 483 cm^{-1} , pour la vibration de déformation antisymétrique, s'oppose son inactivité en Raman : il s'agirait alors d'un ensemble occasionnel de fréquences de combinaison, trop faible dans le spectre de diffusion pour pouvoir être mis en évidence. Mais il nous semble impossible de pouvoir conclure avec les données actuellement à notre disposition, et nous nous proposons d'étudier les homologues supérieurs de la série des trialkylamines pour obtenir une possibilité d'une étude comparative.

- (*) Séance du 6 juillet 1959.
- (¹) J. B. BARCELÓ et J. BELLANATO, *Spectr. Acta*, 8, 1956, p. 27; A. HADNI, *Ann. Phys.*, 1, 1956, p. 234; O. GIVAUDON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1494.
- (²) K. W. F. KOHLRAUSCH, *Sitz. Akad. Wiss. Wien.*, 2 b, 145, 1936, p. 549; *Monath. Chem.*, 68, 1936, p. 349.
- (³) A. N. ANATHAKRISHNAN, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 4, 1936, p. 204.
- (⁴) V. LORENZELLI et K. D. MÖLLER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1980.
- (⁵) R. ADAMS et C. S. MARVEL, *Organic Synthesis*, 1, 1921, p. 79.

(Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne.)

SPECTROPHOTOMÉTRIE. — *Dosage direct de l'aluminium dans les silicates par spectrophotométrie de flamme.* Note (*) de M^{me} JEANNINE DEBRAS-GUÉDON et M. IGOR VOINOVITCH, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'émission de l'aluminium dans la flamme oxyacétylénique est excessivement faible, dans le meilleur des cas. Une addition d'oxine en quantité importante exalte cette émission jusqu'à obtenir une sensibilité suffisante pour le dosage de cet élément. Ce réactif, par ailleurs, a la propriété de permettre une analyse directe, sans aucune séparation préalable et avec une bonne reproductibilité des résultats.

L'effet exercé, par la présence d'oxine, sur les émissions des raies analytiques de calcium, strontium, sodium, lithium et potassium s'étant révélé très intéressant ⁽¹⁾, tant au point de vue exaltation des rayonnements que suppression des perturbations apportées à ceux-ci par les ions présents simultanément dans le milieu, nous avons pensé également à étudier cette influence sur l'émission de l'aluminium, élément particulièrement

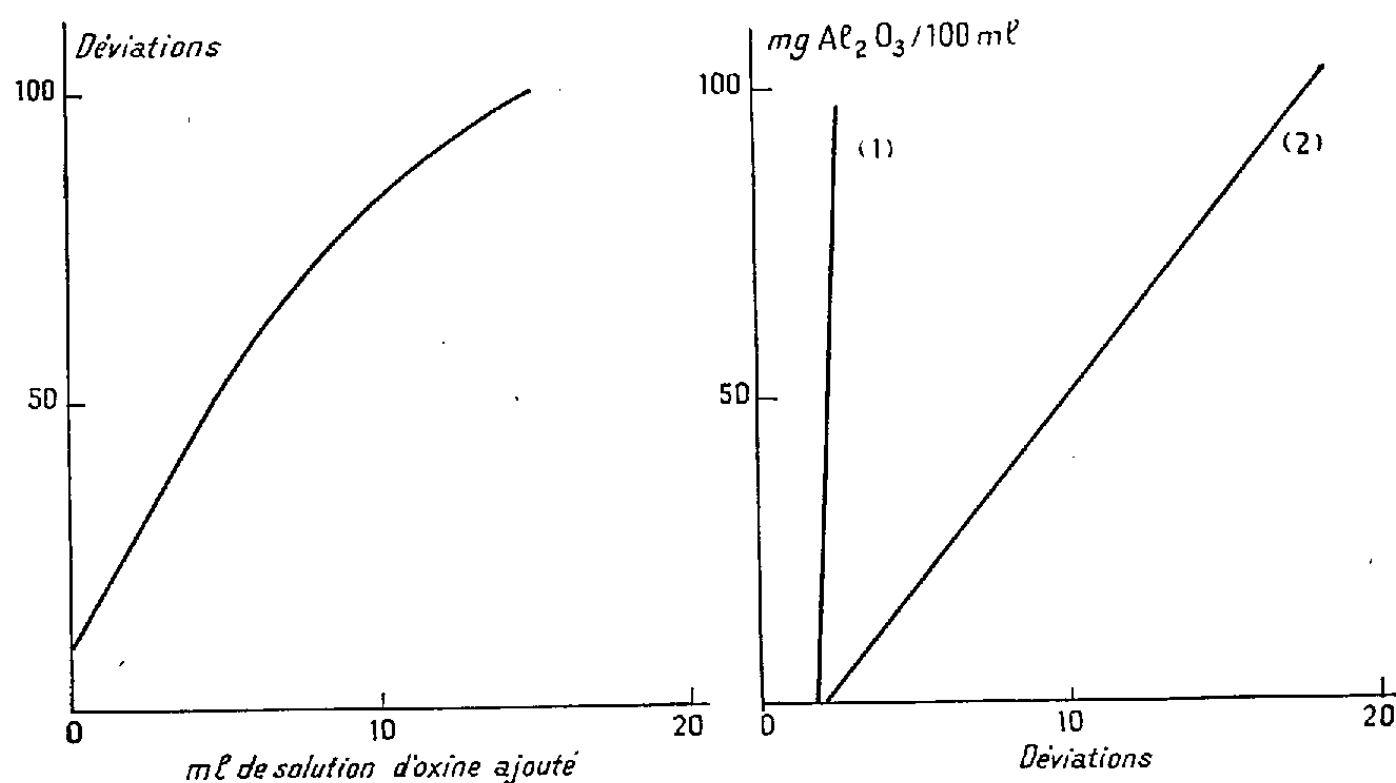


Fig. 1. — Influence de quantités croissantes d'oxine sur l'émission d'aluminium.
Fig. 2. — Étalonnage avec et sans oxine.

Étalonnage :

- (1) Courbe établie avec des solutions de Cl_3Al seul;
- (2) Courbe établie avec des solutions de Cl_3Al additionnées d'oxine.

difficile à exciter dans la flamme.

L'addition de quantités croissantes d'oxine (en solution à 20 % dans l'acide acétique 2/5) pour une teneur donnée en aluminium, nous a permis de voir que l'émission de cet élément, observée dans la région de 484 m μ , augmentait de façon importante en fonction des concentrations d'oxine ajoutées, sans que cet accroissement soit dû, ainsi que nous l'avons vérifié, à une élévation du fond continu de la flamme provoquée par la présence de ce corps organique (fig. 1).

Une courbe d'étalonnage a été établie à l'aide de solutions de chlorure d'aluminium additionnées d'oxine, à raison de 25 ml d'une solution à 20 % dans l'acide acétique 2/5 pour 100 ml de volume total. La droite obtenue est donnée sur la figure 2, elle peut être comparée à celle réalisée avec des solutions de Cl_3Al exemptes d'oxine.

Les mesures ont été effectuées sur un spectrophotomètre électronique muni d'un monochromateur à réseau, d'un dispositif à flamme oxygène-acétylène et d'un photomultiplicateur. La longueur d'onde utilisée était 484 m μ et la largeur de fente 0,12 mm. La courbe 2 permet de voir qu'il est possible, en présence d'oxine, de déceler une teneur de 0,3 à 0,4 mg de Al_2O_3 pour 100 ml, soit 3 à 4 mg/l.

TABLEAU I.

*Résultats trouvés pour Al_2O_3 sur un silicate
par spectrophotométrie de flamme et par d'autres méthodes.*

Par spectrophotométrie de flamme.	Par gravimétrie classique		Par spectrographie quantitative dans l'arc continu.
	sur attaques par $\text{SO}_4\text{H}_2/\text{FH}$.	sur attaques par CO_3Na_2 .	
39,35	40,33	39,80	39,40
39,27	39,89	40,19	39,80
40,02	40,48	40,30	39,80
39,11	40,26	40,03	38,90
39,90	40,59	40,05	39,00
39,53	40,71	39,80	39,30
39,11	40,58	39,95	38,90
39,25	40,44	39,97	40,00
39,20	40,39	40,01	39,70
39,94	39,99	40,04	39,25
39,73	40,73	39,82	38,45
39,69	40,15	38,93	38,10
Moyenne.....	39,51	40,38	39,91
Écarts.....	+ 0,51	+ 0,35	+ 0,39
	- 0,40	- 0,49	- 0,98
Écarts-types...	0,336	0,268	0,343

Afin de juger de l'efficacité de l'addition d'oxine quant à la suppression des interférences et pour examiner la reproductibilité des mesures et les possibilités de dosage par cette méthode, nous avons préparé différentes solutions par attaque sulfofluorhydrique d'un silicate, titrant : 56 % de SiO_2 , 40 % d' Al_2O_3 , 1,3 % de TiO_2 , 1,9 % de Fe_2O_3 , 0,2 % de CaO , 0,3 % de MgO , 1 % de K_2O , 0,15 % de Na_2O et des traces de Li_2O et SrO . Sur douze solutions ainsi obtenues, nous avons prélevé le 1/5^e du volume total, que nous avons additionné d'oxine à la teneur indiquée ci-dessus.

Ces douze prélèvements atomisés dans la flamme et comparés aux étalons correspondants contenant les mêmes concentrations d'oxine, ont permis d'aboutir aux résultats donnés dans le tableau I. A côté de ceux-ci, nous

avons fait figurer, à titre comparatif, des nombres trouvés par gravimétrie classique (après soustraction des teneurs en fer et en titane), sur des solutions préparées à partir de la même matière par deux types d'attaques différents, effectué chacun sur douze prises d'essais; nous donnons également des valeurs trouvées par spectrographie quantitative dans l'arc sur le même matériau ⁽²⁾.

Il est à noter que les mesures doivent être effectuées à deux longueurs d'ondes (484 et 500 mμ), afin de pouvoir tenir compte d'un certain fond continu dû à la complexité de la solution mesurée, les conditions de mesures devant être maintenues strictement les mêmes dans les deux cas.

Signalons également qu'il faut toujours après l'addition d'oxine ramener le milieu à une acidité convenable pour la redissolution du précipité d'oxinate qui peut se former.

Les résultats donnés dans le tableau et les écarts-types calculés situent bien cette méthode par rapport à deux autres techniques très différentes (chimique et physique). La gravimétrie classique fait appel pour le calcul de la teneur en Al_2O_3 à une soustraction des teneurs en TiO_2 et Fe_2O_3 , les deux autres techniques physicochimiques donnent directement Al_2O_3 . Cette façon d'opérer nous a permis, en outre, d'atteindre des valeurs de l'ordre de 0,20 % puisque pour un composé synthétique titrant 0,22 % de Al_2O_3 , nous avons trouvé 0,27, 0,26 et 0,23 %.

Conclusion. — La méthode exposée ci-dessus est la seule actuellement qui permette le dosage direct de l'aluminium par spectrophotométrie de flamme. Elle ne nécessite qu'un faible volume de solution (5 à 10 ml) et donne des résultats, tout à fait comparables, tant par la valeur numérique que par la reproductibilité, à ceux obtenus par la méthode chimique classique.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3421.

(2) I. A. VOINOVITCH et J. VILNAT, *Bull. Soc. Fr. Céram.*, 36, 1957, p. 83 à 108.

(Laboratoire de la Société française de Céramique.)

LUMINESCENCE. — *Limite énergétique des effets d'électrorenforcement et d'électroextinction.* Note (*) de M. **GEORGES DESTRIAU**, présentée par M. Jean Lecomte.

Sous l'influence des champs électriques, les composés luminescents du type $\text{CdZnS} : \text{Mn}, \text{X}$ ont une sensibilité *accrue* (excitation par les rayons X, effet d'électrorenforcement) ou *réduite* (excitation par les rayons ultraviolets, effet d'électroextinction). Pour une région d'excitation intermédiaire, on ne doit donc s'attendre à aucun effet, cette limite paraît se situer vers 5 000 eV.

L'effet d'électrorenforcement ⁽¹⁾ est l'accroissement de sensibilité, aux rayons X, de certains composés luminescents du type $\text{CdZnS} : \text{Mn}, \text{X}$, lorsque ceux-ci sont soumis à l'action des champs électriques. Des champs électriques très faibles de quelques dizaines de volts par centimètre suffisent parfois pour produire un effet net.

Par contre, si l'excitation du même produit luminescent est faite en lumière ultraviolette, le champ électrique produit, au contraire, une extinction (effet électroextincteur).

Ces différences de comportement suggèrent qu'entre l'ultraviolet et les rayons X, il existe une région spectrale d'excitation où l'application d'un champ électrique ne produirait aucun effet.

Il s'agit malheureusement d'un domaine de radiations très absorbables, ce qui rend difficile une irradiation « en volume » de la masse du produit luminescent.

Pour une première série d'essais, je me suis borné à l'étude du phénomène d'électrorenforcement par excitation avec des rayons X de faibles énergies.

Il est difficile de descendre en dessous de 7 kV, car il s'agit de rayonnements déjà très absorbés par l'air et, en tout état de cause, absorbés très superficiellement par le composé luminescent.

Le rapport de renforcement ρ est donné, en fonction du champ électrique appliqué E , par une expression de la forme

$$\frac{\rho - 1}{\rho_m - \rho} = \left| \frac{E}{E_0} \right|^{\frac{3}{2}},$$

ρ_m et E_0 étant deux constantes, l'une E_0 indépendante de l'intensité du rayonnement excitateur, l'autre au contraire ρ_m d'autant plus élevée que l'intensité du faisceau X excitateur est élevée ⁽²⁾.

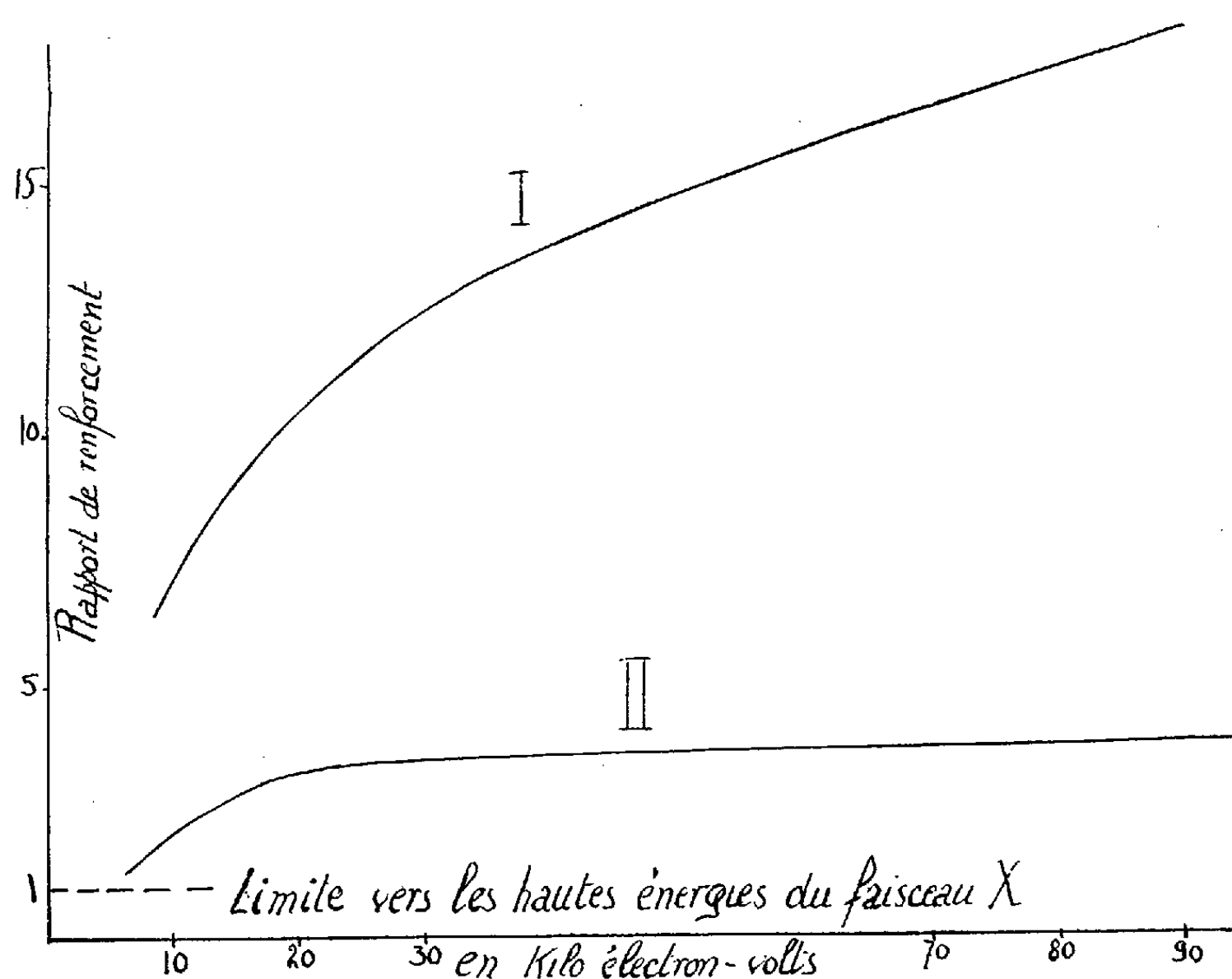
Cette éventualité complique la situation puisque, en dehors même de la nature du rayonnement X excitateur, le renforcement dépend de l'intensité de celui-ci.

Dans toutes nos expériences, et suivant la tension appliquée au tube à rayons X, nous avons donc ajusté l'intensité du courant électronique

traversant le tube générateur de façon à ce que la luminance de notre écran, en dehors du champ, soit toujours la même.

Cette méthode de réglage serait parfaitement convenable si la pellicule de composé luminescent était infiniment mince et la fraction de rayonnement X absorbée faible par rapport à l'intensité du faisceau X incident. En fait, en dessous de 15 kV sur le tube à rayons X, l'absorption du faisceau X se produit principalement en surface, ce qui tend à exagérer l'intensité absorbée localement par unité de volume et, par suite, pour un même champ, tend à exagérer le renforcement.

En dépit de cette cause d'erreur, nous trouvons que le rapport de renforcement décroît avec la tension accélératrice appliquée au tube à rayons X,



Courbes donnant, pour deux échantillons différents, les variations du rapport de renforcement en fonction de la tension appliquée au tube à rayons X.

Le champ électrique restant le même pour toutes les expériences (10 000 V/cm, soit donc 200 V sur la cellule) et l'intensité du courant électronique traversant le tube à rayons X étant toujours réglée de telle façon que, quelle que soit la tension appliquée au tube à rayons X, la luminance normale de l'écran, en dehors de tout champ électrique, soit toujours la même.

la décroissance « réelle » étant donc nécessairement plus rapide que celle indiquée par les courbes de la figure 1.

L'effet prévu est donc bien observé, le renforcement décroît avec l'énergie des rayons X. L'extrapolation des courbes de la figure 1 semble même suggérer que c'est vers 5 000 eV que le phénomène d'électrorenforcement disparaît.

Ces premiers résultats sont déjà confirmés par des expériences plus détaillées. L'exploration du domaine, situé en dessous de 5 000 eV paraît très aléatoire, même en opérant dans le vide, par suite de la trop grande absorption, en surface, de ces radiations.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(¹) G. et M. DESTRIAU, *Congrès de l'Electrochemical Society*, Chicago, mai 1954.

(²) G. DESTRIAU, *Congrès sur l'état solide*, Bruxelles, juin 1958.

LUMINESCENCE. — *Sur le nouvel effet de sensibilisation à l'action des rayons X, par l'infrarouge, des produits luminescents du type Cd Zn S : Mn, X.*
Note (*) de M. FRANÇOIS PINGAULT, présentée par M. Jean Lecomte.

Action d'une irradiation infrarouge sur les produits luminescents du type Cd Zn S : Mn, X, présentant déjà l'effet d'électrorenforcement de G. et M. Destriau. Étude de la déformation de la bande d'émission (par le champ électrique ou irradiation infrarouge) et des variations du rapport de renforcement (en fonction de l'intensité infrarouge, ou de l'intensité du champ électrique).

Cet effet ajoute une analogie nouvelle entre les actions des champs électriques et l'action des radiations infrarouges.

D'une part, l'effet d'illumination fugace de Gudden et Pohl et l'effet de

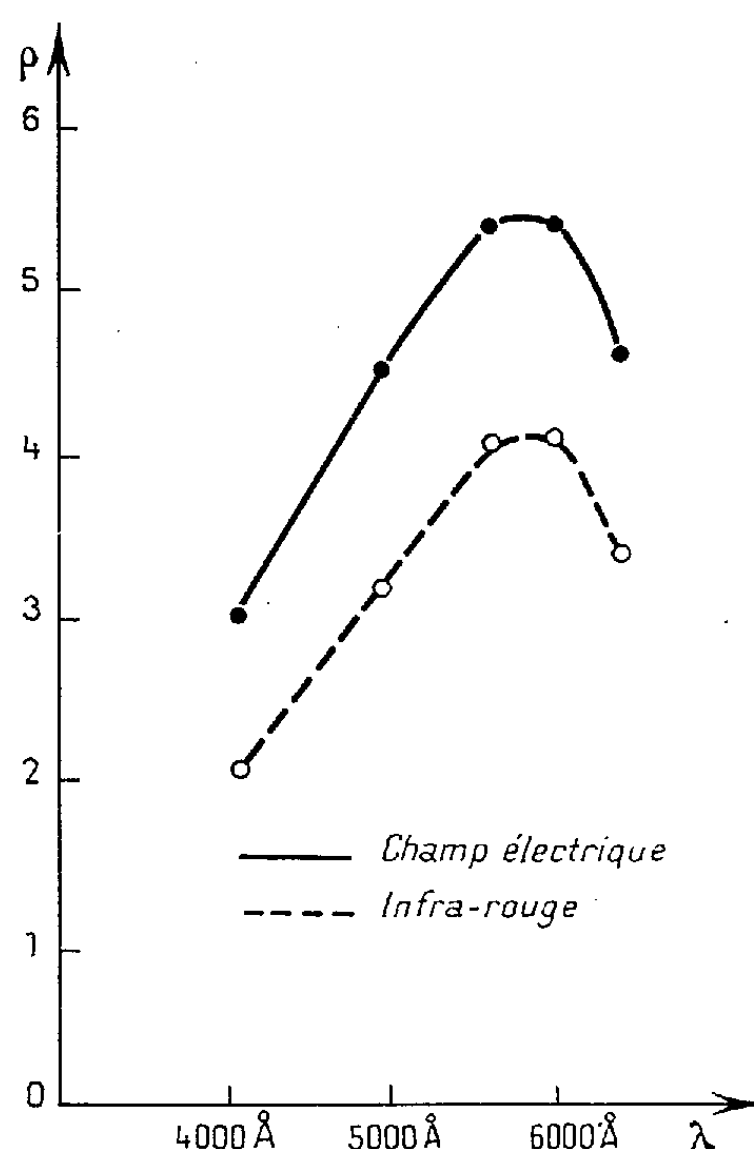


Fig. 1. — Répartition, le long de la bande d'émission, de l'effet de renforcement. En ordonnée le rapport de renforcement, en abscisse la longueur d'onde moyenne de la région spectrale correspondante (longueurs d'onde en angströms).

En trait plein, renforcement par le champ électrique.

En trait discontinu, renforcement par l'infrarouge.

stimulation infrarouge procèdent du même mécanisme de vidage des pièges par l'apport d'une énergie extérieure.

D'autre part, l'effet général d'extinction qui se traduit, sous l'action d'un champ électrique ou d'une irradiation infrarouge, par une réduction de la sensibilité des sulfures luminescents à l'action des rayons ultraviolets ou des rayons X, procède également du même mécanisme de

remplissage, des niveaux donneurs excités, par des électrons élevés de la bande de valence.

J'ai récemment signalé que ⁽¹⁾, dans le cas du groupe exceptionnel des produits du type Cd ZnS : Mn, X , présentant, au contraire, sous l'action du champ électrique, un accroissement de sensibilité aux rayons X, le rayonnement infrarouge produit lui-même un accroissement permanent de sensibilité.

L'émission lumineuse de ces produits, sous l'action d'un rayonnement X

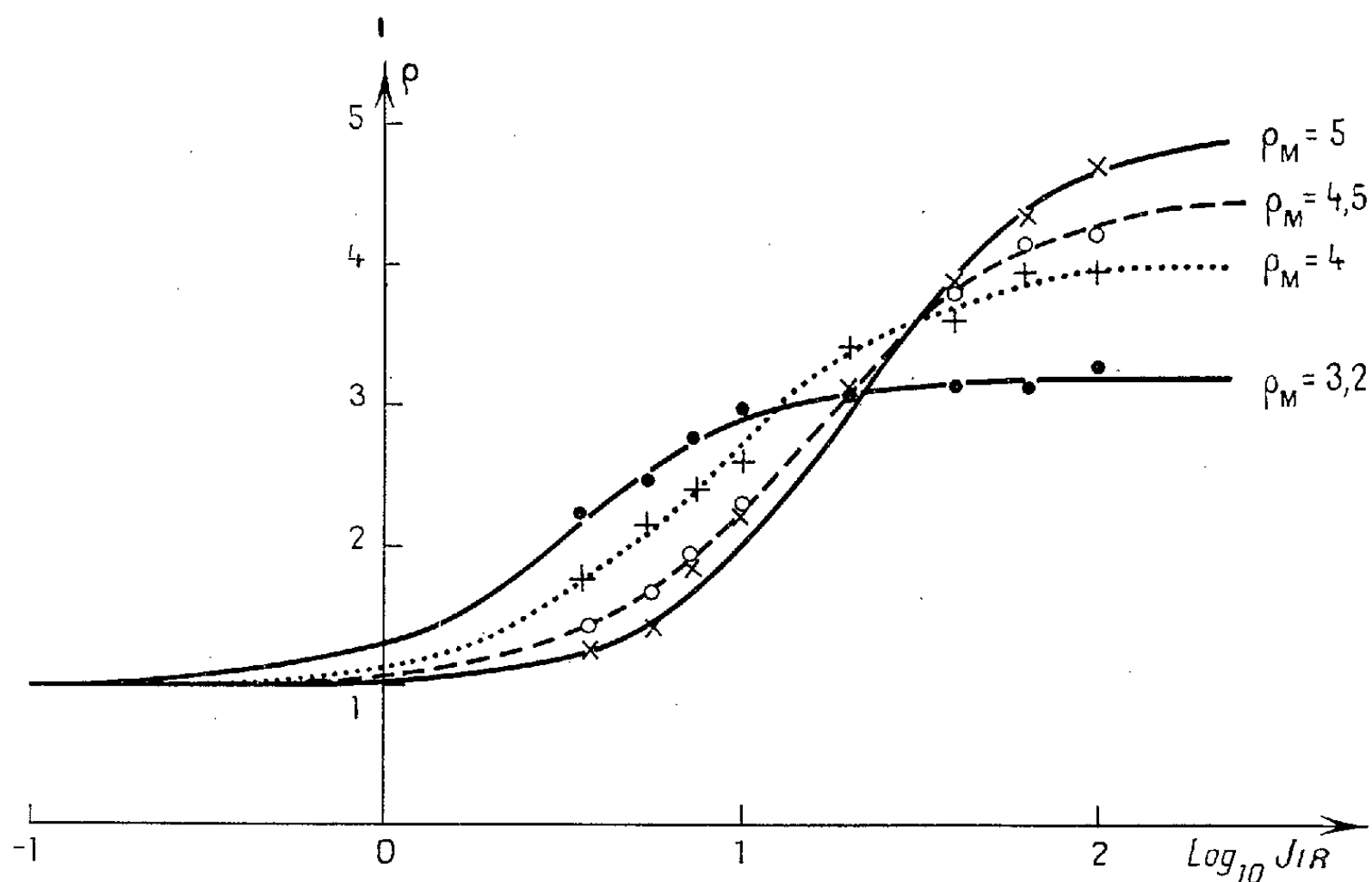


Fig. 2. — Variation du rapport de renforcement en fonction de l'intensité du faisceau infrarouge.

Courbes obtenues avec diverses intensités du faisceau excitateur de rayons X. Plus l'intensité du faisceau excitateur de rayons X est élevée, plus la valeur asymptotique ρ_m est elle-même élevée.

d'intensité constante, est également accrue en permanence, que ces produits soient soumis à l'action permanente d'un champ électrique ou qu'ils soient soumis à l'action permanente d'une irradiation infrarouge.

L'analogie est de même complète dans l'effet de mémoire signalé dans l'action des champs électriques ⁽²⁾ et que j'ai de même retrouvé dans l'action infrarouge.

La bande d'émission du produit Cd Zn S : Mn, X est déformée de la même façon dans les deux cas. Les deux courbes de la figure 1 reproduisent, pour un même échantillon, les diverses valeurs du rapport de renforcement, dans les diverses tranches spectrales de la bande d'émission, que le renforcement soit produit par le champ électrique ou qu'il soit produit par l'irradiation infrarouge. Ces deux courbes présentent un maximum de renforcement dans la même région spectrale ($5\,800\text{ Å}$) de la bande d'émission du composé luminescent.

Récemment, Georges Destriau ⁽³⁾, dans l'hypothèse d'un équilibre ionique, a montré que le renforcement ρ était une fonction du champ électrique E de la forme

$$\frac{\rho - 1}{\rho_m - \rho} = \left| \frac{E}{E_0} \right|^{\frac{3}{2}},$$

relation où ρ_m et E_0 sont deux constantes.

La quantité ρ_m croît avec l'intensité du rayonnement X , tandis que E_0 en est à peu près indépendante.

J'ai pu vérifier que le renforcement, par l'infrarouge, suit une loi identique

$$\frac{\rho - 1}{\rho_m - \rho} = \left(\frac{I}{I_0} \right)^{\frac{3}{2}},$$

I étant ici l'intensité du faisceau infrarouge, ρ_m et I_0 deux constantes.

La valeur de ρ_m croît bien également avec l'intensité X reçue, par contre la constante I_0 décroît lorsque l'intensité X augmente (*fig. 2*). Il y a là une petite différence dans le comportement des deux phénomènes (action du champ électrique et action du rayonnement infrarouge).

Les deux phénomènes se traduisent également par une simple modification d'amplitude des ondes de luminance, mais sans aucune déformation. Il y a lieu de noter que ces produits CdZnS:Mn , X présentent l'effet général d'extinction, par le champ électrique ou par l'infrarouge, lorsque l'excitation est effectuée par les rayons ultraviolets et non par les rayons X .

(*) Séance du 6 juillet 1959.

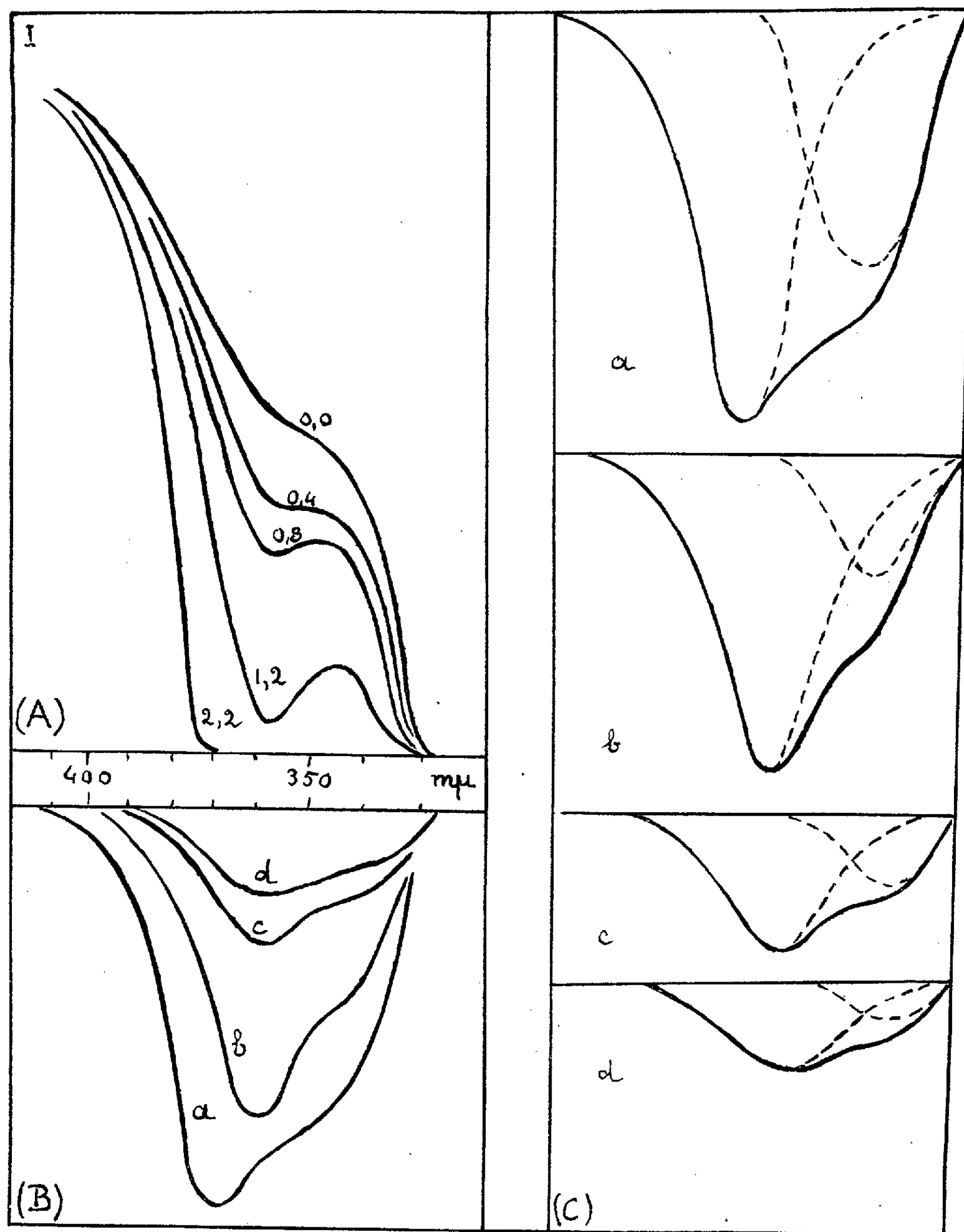
(1) F. PINGAULT, *Congrès de l'Electrochemical Society Philadelphie*, 3-7 mai 1959.

(2) G. DESTRIAU, *Z. Physik*, 150, 1958, p. 447.

(3) G. DESTRIAU, *Congrès de Bruxelles (sur l'état solide)*, juin 1958.

LUMINESCENCE. — *Recherche spectrographique des deux luminogènes de l'iodure de cadmium activé par le plomb.* Note (*) de M. **GABRIEL MONOD-HERZEN**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dès nos premières recherches sur la luminescence en lumière de Wood de l'iodure de cadmium activé par l'iodure de plomb ⁽¹⁾, certaines particu-



A) Spectres d'absorption de solutions de I_2Cd ou de $I_2Cd + I_2Pb$: la courbe supérieure correspond à l'iodure de cadmium seul. (B) Augmentation d'absorption due à l'iodure de plomb. (C) Décomposition des courbes (B) en deux éléments simples.

larités de l'émission ont laissé prévoir l'existence de deux complexes luminogènes. Nous avons essayé (avec l'aide technique de MM. Nguyen Chung-Tu et R. Carrié) de trouver une confirmation de cette hypothèse dans les spectres d'absorption de solutions concentrées d'iodure de cadmium additionnées d'iodure de plomb.

A 10 ml d'une solution contenant 70 g de I_2Cd pour 100 ml ont été ajoutés 2 ml d'eau distillée ou de solutions de I_2Pb contenant 0,4, 0,8, 1,2 et $2,2/10^6$ de milligramme de sel par centimètre cube. La figure 1 (A) donne les courbes spectrales correspondant à chaque dilution, relevées au spectrophotomètre Jouan; la figure 1 (B) représente les différences entre les intensités transmises par la solution d'iodure de cadmium et chacune des solutions contenant de l'iodure de plomb; les abscisses sont proportionnelles aux longueurs d'ondes, les ordonnées aux intensités.

Si les corps étudiés contiennent deux luminogènes distincts, on peut s'attendre à ce que chacune des courbes (B) puisse être considérée comme la somme de deux courbes simples correspondant chacune à l'un des deux complexes : c'est bien ce qui a lieu, comme le montrent les courbes (C) obtenues en admettant que l'émission la plus importante fournit une courbe symétrique.

Le fait que l'influence du sel de plomb soit considérable en présence d'iodure de cadmium, alors qu'une solution trente fois plus concentrée d'iodure de plomb seul est entièrement transparente dans cette région, confirme la formation d'un ou de plusieurs complexes. Le début de cet effet près de $400\text{ m}\mu$ correspond au seuil d'excitation déterminé directement. La position du maximum de l'absorption supplémentaire au voisinage de la longueur d'onde de la plus forte raie du spectre de la lumière de Wood ($365\text{ m}\mu$) explique l'intensité de l'action excitatrice de cette lumière.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(¹) S. SCHLIVITCH et G. MONOD-HERZEN, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2071 et G. MONOD-HERZEN, *ibid.*, 242, 1956, p. 2830.

MAGNÉTISME NUCLÉAIRE. — *Phénomènes transitoires et relaxation nucléaire de ^{199}Hg orienté optiquement.* Note (*) de MM. **BERNARD CAGNAC** et **JEAN BROSSEL**, présentée par M. Francis Perrin.

Les phénomènes transitoires à l'établissement de l'orientation nucléaire de ^{199}Hg permettent la mesure du temps relaxation longitudinal T_1 . On observe aussi optiquement la « nutation » des spins nucléaires de ^{199}Hg dans une résonance magnétique et l'on en déduit le temps de relaxation transversal T_2 .

On sait qu'il est possible d'obtenir une orientation nucléaire appréciable de ^{199}Hg par irradiation σ^+ de la vapeur par la raie de résonance

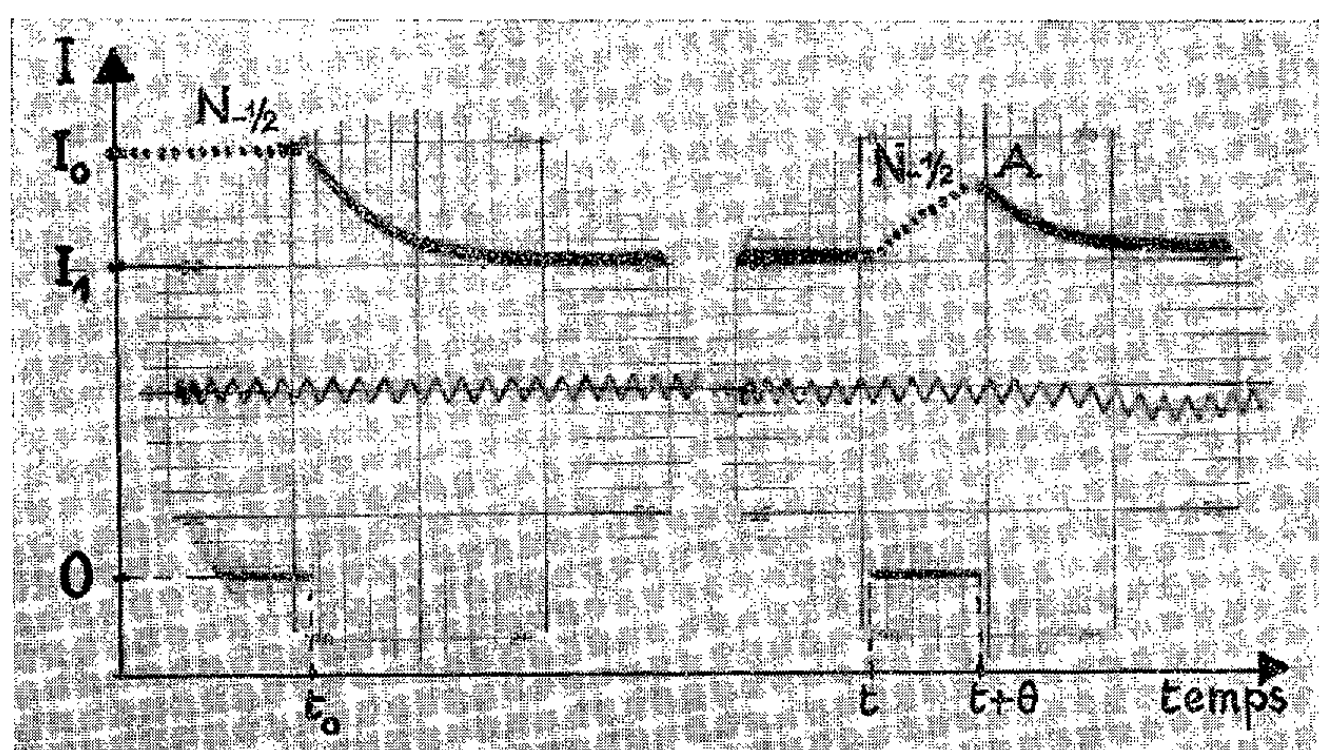


Fig. 1 a.

Fig. 1 b.

optique $2\,537\text{ \AA}$ de l'isotope ^{204}Hg ⁽¹⁾ : cette irradiation excite les seuls atomes du sous-niveau $m_1 = -1/2$ de l'état fondamental qu'elle porte dans le sous-niveau hyperfin $F = +1/2$ $m_F = +1/2$ de l'état excité 6^3P_1 . Le sous-niveau $m_1 = -1/2$ se vide donc au profit du sous-niveau $m_1 = +1/2$ et l'intensité de la lumière absorbée (et réémise) est directement proportionnelle à la population $N_{-1/2}$ du niveau $m_1 = -1/2$. On produit donc une orientation nucléaire qui se traduit par une diminution de l'intensité I de la résonance optique.

Le signal de résonance optique est reçu par un photomultiplicateur dont le courant est observé en fonction du temps sur un oscillographe à entrée continue. L'échelle de temps est indiquée sur les oscillogrammes par la ligne brisée régulière dont chaque triangle représente $0,5\text{ s}$.

1. *Transitoires du pompage optique en l'absence de radiofréquence (Mesure de T_1).* — Les expériences décrites ici sont tout à fait analogues à celles réalisées par Franzen sur le rubidium ⁽²⁾. Elles permettent une étude de la dynamique du pompage optique, c'est-à-dire du temps nécessaire pour

atteindre l'orientation stationnaire, qui résulte de la compétition entre les photons orientateurs et la relaxation.

Le faisceau d'irradiation σ^+ garde une intensité constante. Mais il est initialement masqué; la vapeur non irradiée n'est pas orientée. Au temps t_0 on démasque brusquement le faisceau d'irradiation; l'intensité de lumière réémise prend la valeur I_0 due à des atomes non orientés. Puis elle diminue jusqu'à la valeur limite stationnaire I_1 en suivant une loi exponentielle de constante de temps τ_1 égale à 1,2 s dans le cas de la figure 1 a.

Si l'on appelle T_1 le temps de relaxation longitudinal, et $1/T_p$ la moyenne des probabilités d'absorption d'un photon en une seconde pour chaque

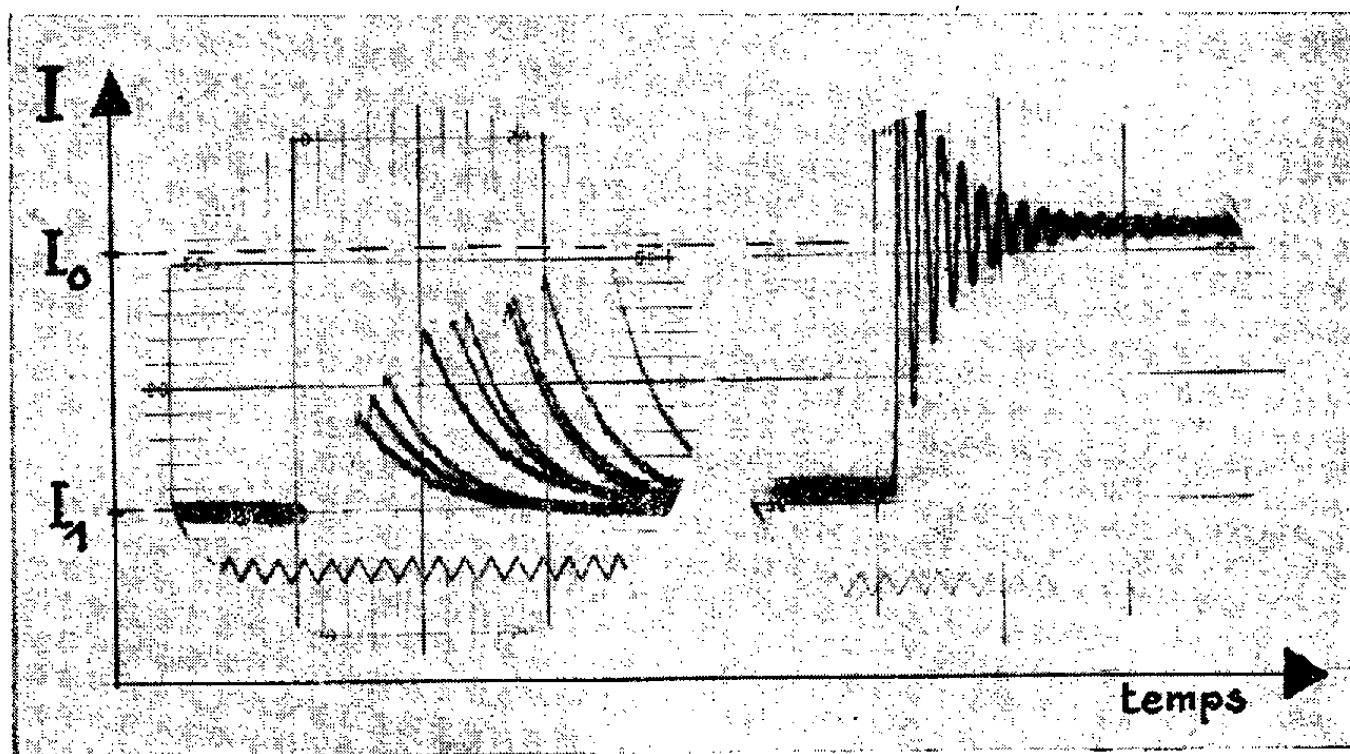


Fig. 2a.

Fig. 2b.

atome, un calcul simple à partir des probabilités de transition optique montre que

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{T_1} + \frac{2}{3T_p}.$$

L'intensité limite I_1 étant atteinte, on peut alors au temps t interrompre l'irradiation pour une durée courte θ (fig. 1 b). L'intensité réémise tombe à zéro; mais sous l'effet de la relaxation dans le noir la population $N_{-1/2}$ tend vers sa valeur en l'absence d'orientation en suivant une loi exponentielle de constante de temps T_1 . Au temps $t + \theta$ l'intensité lumineuse part donc de la valeur I (point A) comprise entre I_1 et I_0 pour décroître à nouveau l'exponentielle de pompage.

Si l'on fait varier θ , le point initial A décrit la courbe exponentielle de relaxation dans le noir, qui se trouve matérialisée par la superposition photographique de la figure 2 a (l'échelle des ordonnées est multipliée par 2 environ). On peut ainsi mesurer T_1 (2 s) et en déduire T_p (2 s). On doit pouvoir faire varier T_p et vérifier en détail la formule donnant τ_1 .

2. *Transitoires de la résonance magnétique (Mesure de T_2).* — Lorsque les

atomes ont atteint leur orientation limite, on peut au temps t , au lieu d'interrompre l'irradiation, les soumettre brusquement à l'action du champ H_1 oscillant à la fréquence ω voisine de la fréquence de Larmor ω_0 dans le champ statique H_0 . Les atomes qui étaient dans un état pur $\psi_{+1/2}$ passent dans une superposition cohérente d'états $\psi = a(t) \psi_{+1/2} + b(t) \psi_{-1/2}$ déterminée par l'équation de Schrödinger. Le calcul de Rabi ⁽³⁾ montre que $b(t)$ varie comme $\sin^2(\frac{1}{2}) \sqrt{\gamma^2 H_1^2 + (\omega - \omega_0)^2} t$. Les amplitudes $b(t)$ ont la même phase pour tous les atomes, qui ont été soumis au même instant à la perturbation H_1 . La population $N_{-1/2}$ et donc l'intensité lumineuse observée sont proportionnelles à $b(t)^2$ et varient sinusoïdalement. On observe la « nutation » des spins nucléaires; l'expérience est très semblable à celle de Torrey ⁽⁴⁾.

Il faut aussi tenir compte des processus de relaxation qui éliminent au cours du temps les atomes de la superposition cohérente ψ . La sinusoïde précédente est donc amortie jusqu'à obtenir l'intensité finale I_0 due à des atomes désorientés. C'est ce qu'on observe sur la figure 2 $b(\omega = \omega_0 = 10 \text{ kc/s}; H_1 = 3,5 \text{ mGs})$.

On vérifie qu'à résonance ($\omega = \omega_0$) la fréquence de la sinusoïde est bien proportionnelle à H_1 [$(\gamma/2\pi) H_1$; d'où le calcul de H_1 en valeur absolue]; et que, pour une valeur donnée de H_1 la fréquence augmente lorsqu'on s'éloigne de la résonance. L'exponentielle enveloppe de la sinusoïde est, à résonance, indépendante de H_1 ; on peut calculer sa constante de temps en fonction de τ_1 , T_2 et T_p ⁽⁵⁾ et en déduire T_2 qui vaut ici 1 s. Nous ne savons pas encore si la différence entre T_1 et T_2 est réellement significative, ou correspond seulement aux inhomogénéités spatiales de H_0 ou H_1 .

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) B. CAGNAC et J. BROSSEL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 77.

(2) W. FRANZEN, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, II, 4, 1959, p. 259.

(3) I. I. RABI, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 652.

(4) H. C. TORREY, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1059.

(5) B. CAGNAC et J. P. BARRAT, *Comptes rendus*, 249, 1959 (à paraître).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Intensité des bandes de vibrations de valence du groupement méthylène de la molécule CH_2Cl_2 . Influence anormale de la concentration.* Note (*) de M^{lle} MARIE-LOUISE JOSIEN, M. NELSON FUSON et M^{lle} ANNE LAFaix, présentée par M. Paul Pascal.

Au cours d'une étude systématique de l'intensité des bandes d'absorption de valence des groupements CH_2 et CH_3 , nous avons observé pour plusieurs composés examinés en solution dans le tétrachlorure de carbone un renversement du rapport des intensités des bandes $\nu(\text{CH})$ symétrique et antisymétrique en fonction de la concentration, l'intensité des autres bandes restant constante; le composé pour lequel ce balancement est le plus marqué est le chlorure de méthylène (CH_2Cl_2).

Résultats expérimentaux. — La figure et le tableau ci-dessous résument les faits expérimentaux pour CH_2Cl_2 . Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 21, prisme de fluorure de calcium, fente spectrale : 10 cm^{-1} et contrôlé avec un spectromètre Perkin-Elmer 112, prisme de fluorure de lithium, fente spectrale : 3 cm^{-1} , la précision pour les fréquences est 3 cm^{-1} et pour les coefficients d'extinction moléculaire de 5 à 10 %.

Concentration, c (moles.l ⁻¹)...		0,15.	1,0.	2,4.	4,4.	8,1.	11,7.	15,7.
$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}\dots\dots\dots$	2974	2975	2976	2976	2975	2975	2978
	$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}\text{ (cm}^{-1}\text{)}\dots\dots\dots$	24	25	25	24	23	23	25
	$\varepsilon\text{ (l.mole}^{-1}\text{.cm}^{-1}\text{)}\dots\dots\dots$	6,5	5,6	6,0	5,0	4,3	4,0	4,0
	$A\text{ (l.mole}^{-1}\text{.cm}^{-1}\text{)}\dots\dots\dots$	560	500	540	380	350	330	360
$\nu_a(\text{CH}_2)$	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}\dots\dots\dots$	3040	3040	3040	3041	3041	3043	3046
	$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}\text{ (cm}^{-1}\text{)}\dots\dots\dots$	30	32	26	26	23	23	26
	$\varepsilon\text{ (l.mole}^{-1}\text{.cm}^{-1}\text{)}\dots\dots\dots$	2,3	2,4	3,2	3,2	4,1	5,2	6,4
	$A\text{ (l.mole}^{-1}\text{.cm}^{-1}\text{)}\dots\dots\dots$	250	260	300	300	340	430	590

$$\varepsilon = (\text{Cl})^{-1} \log_{10} \left(\frac{T_0}{T} \right)_{\nu_{\max}}, \quad \text{avec } (\text{Cl})^{-1} = 10\text{ l.mole}^{-1}\text{.cm}^{-1};$$

$$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}, \text{ largeur de la bande à demi-intensité; } \quad A = 2,3\pi\varepsilon\Delta\nu_{\frac{1}{2}}.$$

Discussion. — A partir des deux formules proposées par Chako ⁽¹⁾ et Polo et Wilson ⁽²⁾, par Mallard et Straley ⁽³⁾ et Person ⁽⁴⁾, respectivement :

$$(I) \quad \frac{A(\text{liquide})}{A(\text{gaz})} = \frac{1}{n} \left[\frac{n^2 + 2}{3} \right]^2,$$

$$(II) \quad \frac{A(\text{solution diluée})}{A(\text{gaz})} = \frac{1}{n_0} \left[\frac{\frac{n^2 + 2}{\left(\frac{n}{n_0}\right)^2 + 2}}{\left(\frac{n}{n_0}\right)^2 + 2} \right]^2.$$

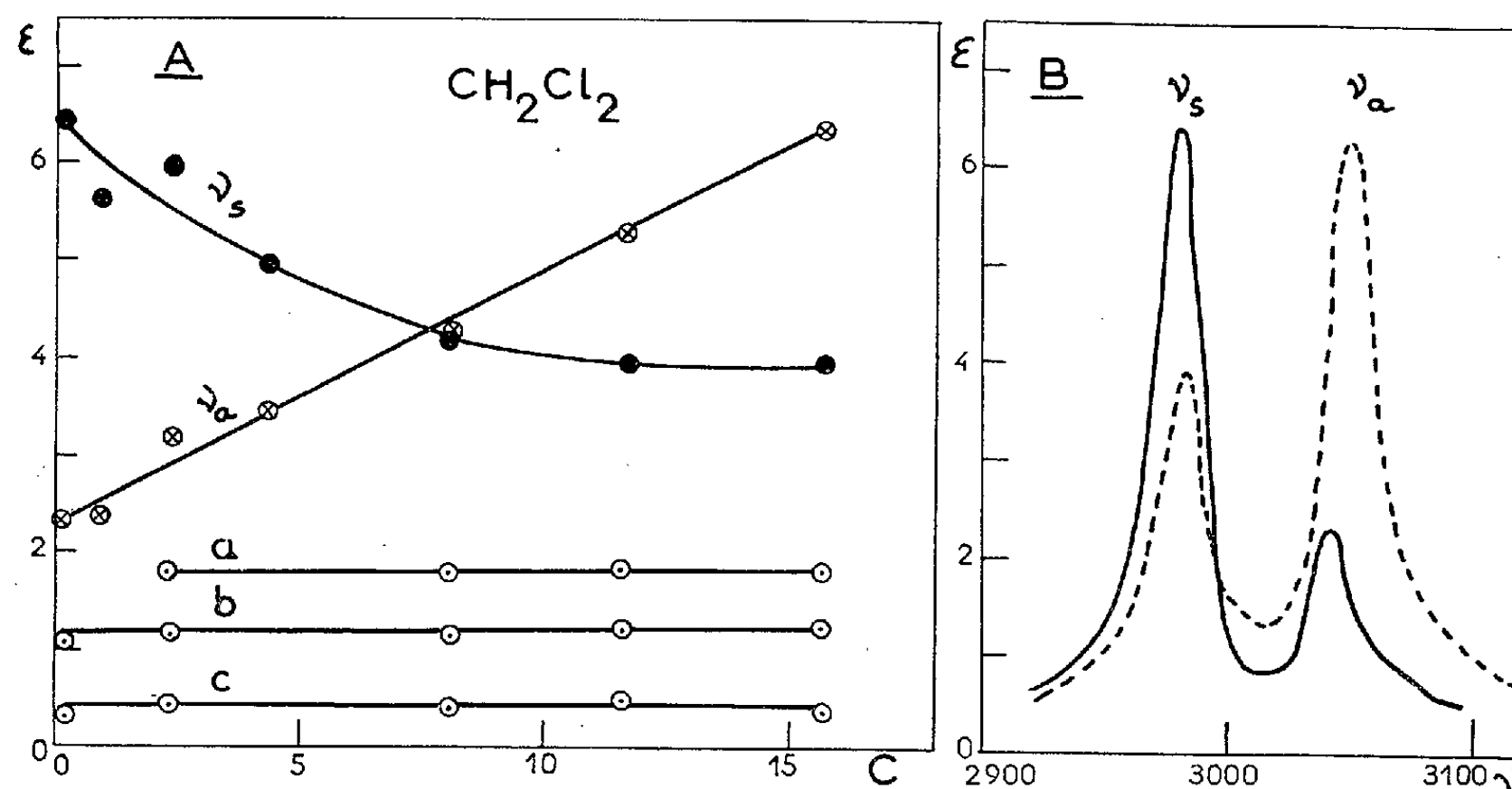
[A (liquide), A (gaz), A (solution diluée), intensités intégrées sous diffé-

rents états physiques; n , indice de réfraction du corps étudié; n_0 , indice du solvant], on peut écrire

$$(III) \quad \frac{A(\text{liquide})}{A(\text{solution diluée})} = \frac{n_0}{n} \left[\frac{\left(\frac{n}{n_0}\right)^2 + 2}{3} \right]^2.$$

Ces trois formules s'appliquent théoriquement à toutes les bandes d'absorption des composés ne formant pas de polymères.

Pour le cas de CH_2Cl_2 ($n = 1,42$) en solution dans le tétrachlorure de carbone ($n_0 = 1,46$), l'équation (II) prévoit $A_{\text{sol.}}/A_{\text{gaz}} = 1,26$, l'équa-



A. Coefficient d'extinction (l. mole⁻¹. cm⁻¹), des bandes d'absorption de CH_2Cl_2 en fonction de la concentration c (mole.l⁻¹), dans CCl_4 : ν_s (2982 cm⁻¹) = ν_1 ; ν_a (3048 cm⁻¹) = ν_6 ; a (2299 cm⁻¹) = $\nu_3 + \nu_7$; b (4178 cm⁻¹) = $\nu_5 + \nu_6$; c (3687 cm⁻¹) = $\nu_1 + \nu_2$.
B. Spectres de CH_2Cl_2 : liquide pur 15,7 mole.l⁻¹ (ligne en pointillés); solution: 0,15 mole.l⁻¹, dans CCl_4 (ligne continue).

tion (III) une variation de 1 % de l'intensité des bandes entre l'état liquide et la solution diluée, et la théorie révisée proposée récemment par Buckingham (5) un résultat similaire.

Mallard et Straley (2) avaient déjà constaté que l'équation (II) ne rendait pas raison de leurs propres résultats expérimentaux pour CH_2Cl_2 : les deux bandes $\nu_s(\text{CH}_2)$ et $\nu_a(\text{CH}_2)$ ont à peu près la même intensité à l'état gazeux; en solution diluée, l'intensité A_{ν_s} double tandis que A_{ν_a} diminue de moitié.

Nos résultats confirment ceux de Mallard et Straley; ils montrent en outre l'importance du facteur concentration pour les solutions. Même si l'on admet que les valeurs de l'indice n sont très différentes pour les deux fréquences ν_s et ν_a , l'équation III ne peut expliquer le renversement du rapport des intensités A_{ν_s} et A_{ν_a} .

Il est difficile dans l'état actuel de proposer une théorie cohérente de ce phénomène qui n'est pas particulier au chlorure de méthylène; la molécule CH_3CN , par exemple, a un comportement voisin ^(*). Les fréquences des deux vibrations n'étant pratiquement pas modifiées par les changements de concentration, la cause de la perturbation des intensités doit être cherchée en relation avec le moment dipolaire μ du vibreur CH et sa dérivée $d\mu/dr$, mais sans modifier les constantes de force $k(\text{CH})$.

On pourrait penser que l'augmentation d'intensité avec la concentration de la bande $\nu_n(\text{CH}_2)$ de CH_2Cl_2 est liée à un accroissement de la dérivée $d\mu/dr$. Mais un tel accroissement sans modification de l'angle $\widehat{\text{HCH}}$ entraînerait parallèlement une augmentation d'intensité de bande $\nu_s(\text{CH}_2)$; les intensités des bandes de vibration symétrique et asymétrique sont en effet respectivement proportionnelles aux expressions $(d\mu/dr) \sin \widehat{\text{HCH}}$ et $(d\mu/dr) \cos \widehat{\text{HCH}}$. En opposition, on constate expérimentalement que la bande $\nu_s(\text{CH}_2)$ décroît quand la bande $\nu_n(\text{CH}_2)$ croît.

Une grande augmentation de l'angle $\widehat{\text{HCH}}$ expliquerait le balancement d'intensités, mais il paraît difficile d'envisager une telle variation d'angle ne modifiant pas les constantes de forces de la molécule et, par suite, les fréquences $\nu(\text{CH})$ ^(†).

(*) Séance du 22 juin 1959.

(¹) N. Q. CHAKO, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 644.

(²) S. R. POLO et M. K. WILSON, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 2376.

(³) W. C. MALLARD et J. W. STRALEY, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 877.

(⁴) W. B. PERSON, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 319.

(⁵) A. D. BUCKINGHAM, *Proc. Roy. Soc.*, A 248, 1958, p. 169.

(⁶) M. T. FOREL et M. L. JOSIEN, résultats non publiés.

(⁷) P. SAUMAGNE et M.-L. JOSIEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 813.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la solubilité du soufre dans le cuivre aux températures élevées.* Note (*) de M. JACQUES OUDAR, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours d'une étude de la chimisorption du soufre sur le cuivre ⁽¹⁾, la possibilité nous est apparue récemment de déterminer la solubilité de cet élément dans le métal à différentes températures au moyen de l'isotope radioactif ³⁵S. La méthode mise au point par Bénard et Laurent ⁽²⁾ qui avait été utilisée dans ce travail permet de faire correspondre à une quantité de soufre répartie uniformément à la surface d'un métal une activité enregistrée par un dispositif de comptage approprié. Si le soufre, au lieu d'être fixé en surface, est distribué de façon homogène dans le réseau du métal, cette méthode permet de déduire la concentration de cet élément à condition de connaître la loi d'absorption par le métal du rayonnement β émis; celle-ci est pour le cuivre de la forme

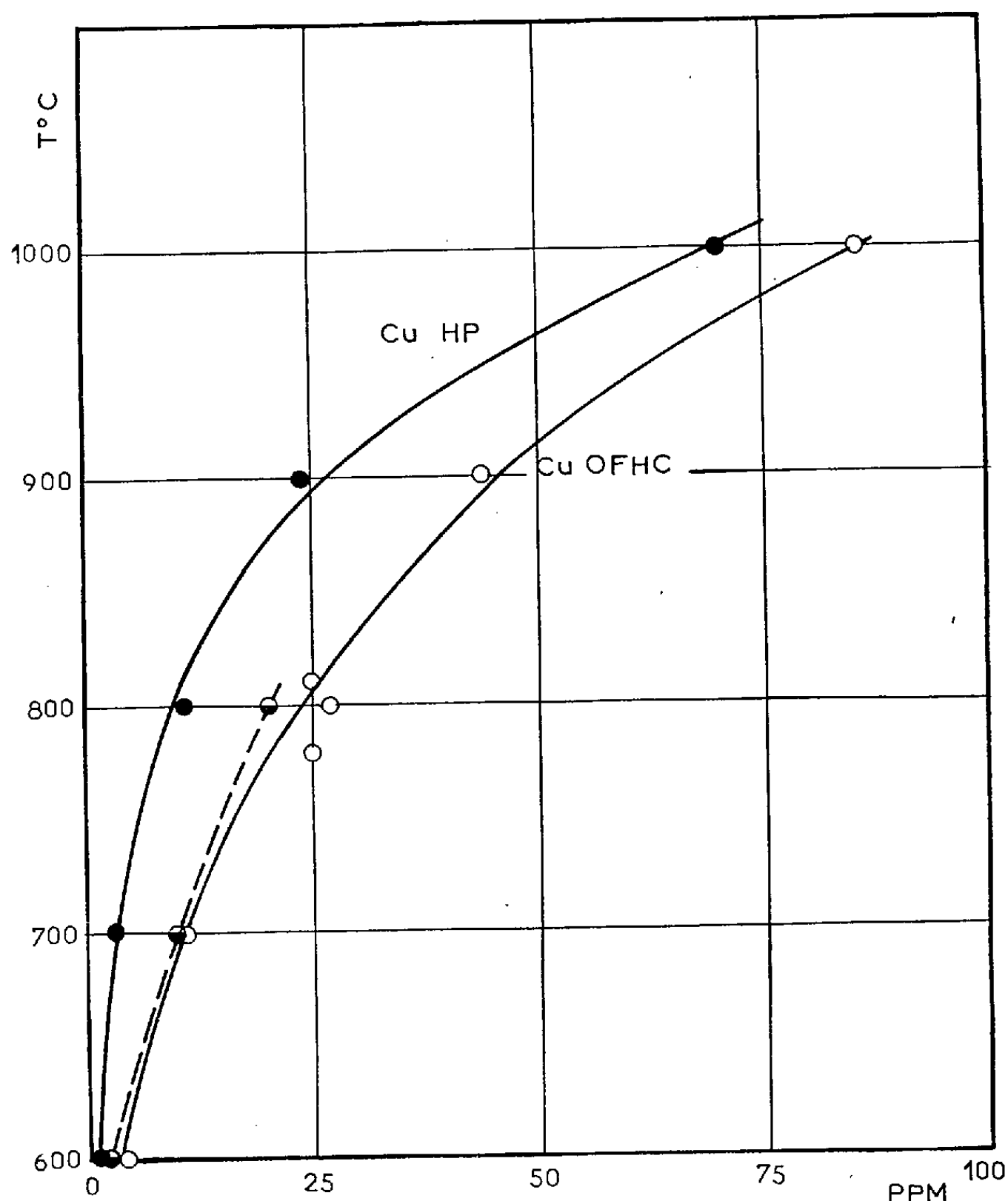
$$A = A_0 e^{-0,24x}$$

A_0 , activité mesurée en surface; A , activité d'une certaine quantité de soufre situé à la distance x , exprimée en microns, de la surface.

En intégrant depuis $x = 0$ jusqu'à $x = \infty$ on obtient la relation qui donne l'activité par micron en fonction de l'activité mesurée en surface. $A = A_0/0,24$. Il suffit de connaître la surface délimitée par l'ouverture utile du compteur pour connaître la quantité de soufre dissous par unité de volume. Avec le soufre dont nous disposions d'une teneur de 1 partie par million donnait un comptage quatre fois plus élevé que le mouvement propre du dispositif.

Des échantillons de cuivre de deux origines différentes ont été utilisés : cuivre de haute pureté (99,999 % dit H. P.) dont la teneur initiale en soufre est inférieure à 10^{-6} et cuivre O. F. H. C. dont la teneur en soufre a été ramenée à une valeur inférieure à $2 \cdot 10^{-6}$ par un traitement préalable de fusion et recuit sous vide. Les échantillons, sous forme de plaquettes monocristallines de $1 \text{ cm}^2/1 \text{ mm}$ étaient recouverts à 500°C , par traitement dans un mélange $\text{H}_2\text{S}^*-\text{H}_2$ d'une couche de sulfure cuivreux dont l'épaisseur était suffisante pour saturer la masse du métal. La diffusion du soufre à l'intérieur du réseau métallique s'effectuait en ampoules de silice scellées sous vide et portées à la température voulue pendant des durées variant de 48 h à 3 semaines suivant la température. Le sulfure restant en surface était ensuite enlevé et l'échantillon placé après polissage électrolytique dans le dispositif de comptage. Afin de s'assurer que l'état de saturation était bien atteint on répétait sur certains échantillons et dans les mêmes conditions les opérations précédentes afin de vérifier qu'on retrouvait bien la même activité.

La figure résume l'ensemble des résultats obtenus entre 600 et 1000° C. Plusieurs essais effectués dans des conditions identiques permettent d'affirmer que l'erreur relative ne dépasse pas 10 %. Les résultats obtenus antérieurement par Smart et Smith par des mesures de la conductibilité



électrique ⁽³⁾ sont figurés sur la courbe en pointillés. On remarque qu'à toute température la solubilité est plus élevée pour le cuivre le moins pur, ce qui est en accord avec les résultats obtenus récemment par Sifferlen dans le cas de la solubilité de l'oxygène dans le fer ⁽⁴⁾. Le problème se pose de savoir dans quelle mesure la différence de concentration en soufre à saturation qui existe entre les deux métaux examinés peut s'expliquer par leur teneur inégale en impuretés ayant une affinité pour le soufre supérieure à celle du cuivre.

D'autre part une étude de la dissolution du soufre dans le cuivre a été effectuée à 830° C dans des mélanges hydrogène-hydrogène sulfuré de

composition telle que le sulfure soit thermodynamiquement instable. On constate dans ces conditions pour chaque rapport p_{H_2S}/p_{H_2} l'existence d'un équilibre caractérisé par une concentration donnée de soufre dans le métal et cette concentration semble sensiblement proportionnelle à la pression partielle du soufre dans le mélange utilisé.

Des essais effectués sur du métal polycristallin ont donné sensiblement les mêmes résultats que sur les monocristaux; l'étude par autoradiographie n'a pas montré dans ce cas de concentration anormale du soufre aux joints de grains. Ceci n'exclut pas toutefois la présence éventuelle d'un film de soufre chimisorbé sur ces joints.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(¹) J. OUDAR, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 91.

(²) J. BÉNARD et J. F. LAURENT, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 593.

(³) J. S. SMART et A. A. SMITH, *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 166, 1946, p. 144.

(⁴) R. SIFFERLEN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1608.

(E. N. S. C. P., Laboratoire de Chimie minérale B, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5^e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'influence de l'oxygène sur le comportement électrochimique des aciers inoxydables en solution sulfurique.* Note (*) de M. **PHILIPPE BERGE**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les courbes de polarisation des aciers 18-8 et la mesure du degré de passivité, en coulombs par centimètre carré, dans l'acide sulfurique désaéré, permettent de constater que la dépassivation rapide, observée en milieu acide privé d'oxygène dissous, est due à une réduction de la couche passivante en l'absence d'oxydants plus forts, et non à la libération d'oxygène précédemment adsorbé.

La passivité des alliages fer-chrome et fer-chrome-nickel est le plus souvent attribuée à la formation d'un oxyde superficiel ⁽¹⁾.

La passivation anodique dans l'acide sulfurique, mise en évidence par le tracé des courbes de polarisation, peut permettre de voir à quel potentiel se forme cet oxyde. Ce potentiel est différent selon l'électrolyte utilisé et la composition de l'acier, quelques pour-cent de molybdène pouvant modifier très sensiblement l'allure des courbes ⁽²⁾.

Mais la possibilité d'une dépassivation rapide en milieu acide privé d'oxygène dissous a donné lieu à de nouvelles hypothèses selon lesquelles la passivité des aciers inoxydables serait due à une couche d'oxygène, physiquement ou chimiquement adsorbée ⁽³⁾.

Ces deux théories ne sont pas entièrement contradictoires, l'oxygène adsorbé pouvant combler les défauts de continuité de l'oxyde ⁽⁴⁾, ou une adsorption d'oxygène pouvant précéder la formation d'un film d'oxyde ⁽⁵⁾.

Nous avons cherché à mettre en évidence l'influence de l'oxygène dissous sur les propriétés électrochimiques des aciers inoxydables dans l'acide sulfurique, et en particulier sur la forme des courbes de polarisation dans cet acide.

Pour tracer ces courbes nous faisons varier le potentiel, imposé à l'électrode au moyen d'un potentiostat, avec une vitesse de 0,4 V/h; un enregistreur XY trace la courbe de l'intensité en fonction du potentiel imposé. Un barbotage d'azote très pur chasse l'oxygène dissous. Toutes les précautions sont prises pour éviter la pollution de l'électrolyte par les produits de dissolution de l'échantillon.

Les résultats exprimés par les deux courbes de la figure 1, relatives à un acier 18-8 contenant environ 3 % de molybdène donnent lieu aux conclusions suivantes :

— la présence d'oxygène dissous n'est pas nécessaire pour conférer une passivité anodique; le domaine de potentiels dans lequel l'acier s'oxyde avec une vitesse très lente est le même en présence et en l'absence d'oxygène;

— la hauteur du palier BC de la courbe 2 qui est de quelques microampères en l'absence d'oxygène, indique que l'acier même passif s'attaque

lentement; ceci peut être interprété comme une dissolution lente de l'oxyde responsable de la passivité, cet oxyde se reformant au fur et à mesure de la dissolution;

— en milieu contenant de l'oxygène l'intensité anodique due à cette oxydation lente est légèrement inférieure à l'intensité du courant cathodique due à la réduction de l'oxygène dissous, la hauteur du palier de diffusion de l'oxygène étant dans ces conditions, de quelques micro-ampères;

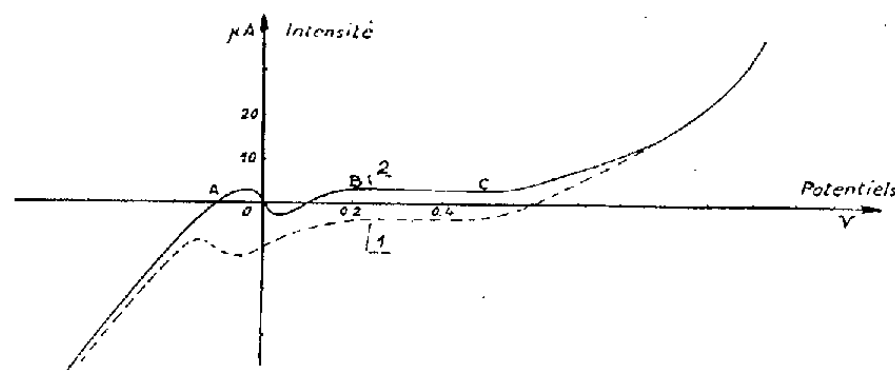


Fig. 1.

Courbe 1 : 18-8-Mo dans l'acide sulfurique 20 % aéré;
 Courbe 2 : 18-8-Mo dans l'acide sulfurique 20 % désaéré.

— enfin la possibilité d'obtenir, dans l'acide privé d'oxygène, un état actif, caractérisé par le potentiel A, pour le 18-8-Mo dans l'acide sulfurique à 20 % tend à prouver que l'oxygène joue un rôle légèrement favorable pour l'établissement de la passivité.

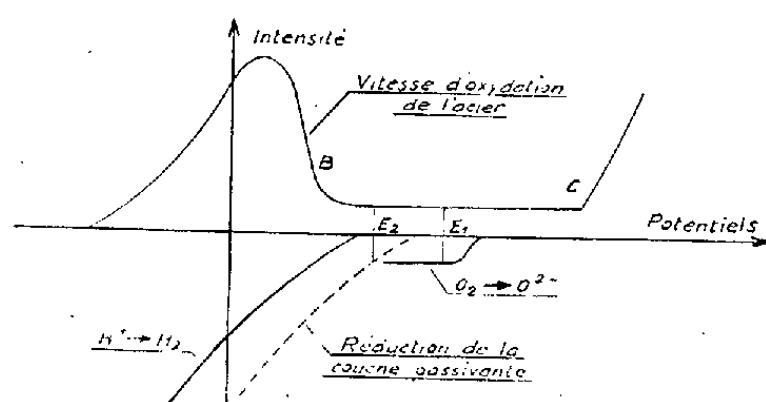


Fig. 2. — Acier 18-8 dans l'acide sulfurique 18 N.

E₁, potentiel de l'acier passif en milieu aéré;
 E₂, potentiel de l'acier passif en milieu privé d'oxygène.

Ces résultats permettent d'interpréter le fait que la passivité cesse rapidement en milieu acide privé d'oxygène, en l'absence de courant extérieur. En effet, si la dissolution de la couche responsable de la passivité se fait avec une vitesse non négligeable sur le métal passif, l'oxydation du métal sera équilibrée par la réduction d'oxygène dissous (fig. 2). Si le milieu ne contient pas d'oxygène ni d'ions oxydants susceptibles de se réduire à ce potentiel, l'oxydation du métal sera équilibrée par la réduction de la couche responsable de la passivité, particulièrement dans le cas du 18.8 sans molybdène, car cette réduction a lieu pour des potentiels sensiblement plus élevés que la réduction des ions H⁺ (2).

Cette couche étant très mince, on conçoit qu'elle puisse ainsi disparaître rapidement et que le métal prenne alors l'état actif.

Il n'y a donc pas contradiction entre la théorie attribuant la passivité à un oxyde superficiel et le fait qu'en milieu acide privé d'oxygène l'état passif puisse cesser rapidement.

Le degré de passivité d'un acier 18.8 peut être apprécié par une méthode potentiométrique de dépassivation cathodique ⁽⁶⁾.

Nous avons pu vérifier le fait que l'épaisseur de la couche d'oxyde était la même, la réduction s'effectuant en milieu sulfurique contenant de l'oxygène ou, au contraire, désaéré.

Partant d'échantillons d'acier 18.8 préalablement passivés, soit par polissage électrolytique en bain sulfophosphorique, soit par exposition à l'air humide après polissage en bain acétoperchlorique, nous avons effectué la réduction dans un récipient contenant de l'azote très pur; on y introduit de l'acide sulfurique 18 N, exempt d'oxygène dissous; la mesure de dépassivation a lieu dès que la surface est immergée.

Le temps de réduction, pour une surface de 6 cm² et une intensité de 30.10⁻⁶ A, est d'environ 20 % plus court que dans l'acide aéré.

Cette différence correspond au fait que, en présence d'oxygène, la réaction n'est pas quantitative; il faut en effet tenir compte de la hauteur du palier de diffusion de l'oxygène dissous; si nous prenons comme hauteur de ce palier 6.10⁻⁶ A pour 6 cm², valeur trouvée par comparaison des courbes de polarisation, nous voyons que l'épaisseur de la couche d'oxyde est effectivement la même dans les deux cas.

En résumé, le rôle protecteur de l'oxygène adsorbé semble secondaire. Mais dans certains cas, l'absence d'oxygène conduit à une dépassivation rapide de l'échantillon par réduction de la couche responsable de la passivité.

Néanmoins, la présence d'oxygène semble avoir un effet favorable; ce qui est en accord avec l'hypothèse selon laquelle l'oxygène adsorbé pourrait combler de faibles défauts de continuité de l'oxyde.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) ÉVANS, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 1020; I. D. G. BERWICK et U. R. EVANS, *J. Appl. Chem.*, 2, 1952, p. 576.

(2) PH. BERGE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3557.

(3) M. G. FONTANA et PH. BECK, *Mét. et Cor.*, janvier 1949, p. 15.

(4) H. HATWELL, *Rev. Métallurgie*, 53, 1956, p. 729.

(5) N. HACKERMAN, *Z. Elektroch.*, nos 6-7, 1958, p. 632.

(6) PH. BERGE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1239.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de petites additions de cuivre sur la recristallisation de l'aluminium purifié par zone fondue.* Note (*) de M. OMOURTAGUE DIMITROV, présentée par M. Georges Chaudron.

L'aptitude à la recristallisation de l'aluminium écroui dépend de la pureté du métal étudié. Cet effet est particulièrement sensible pour les métaux à très faible concentration en impuretés, et nous avons précédemment mis en évidence l'abaissement considérable de la température de recristallisation dans le cas de l'aluminium préparé par la méthode de la « zone fondue » ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾.

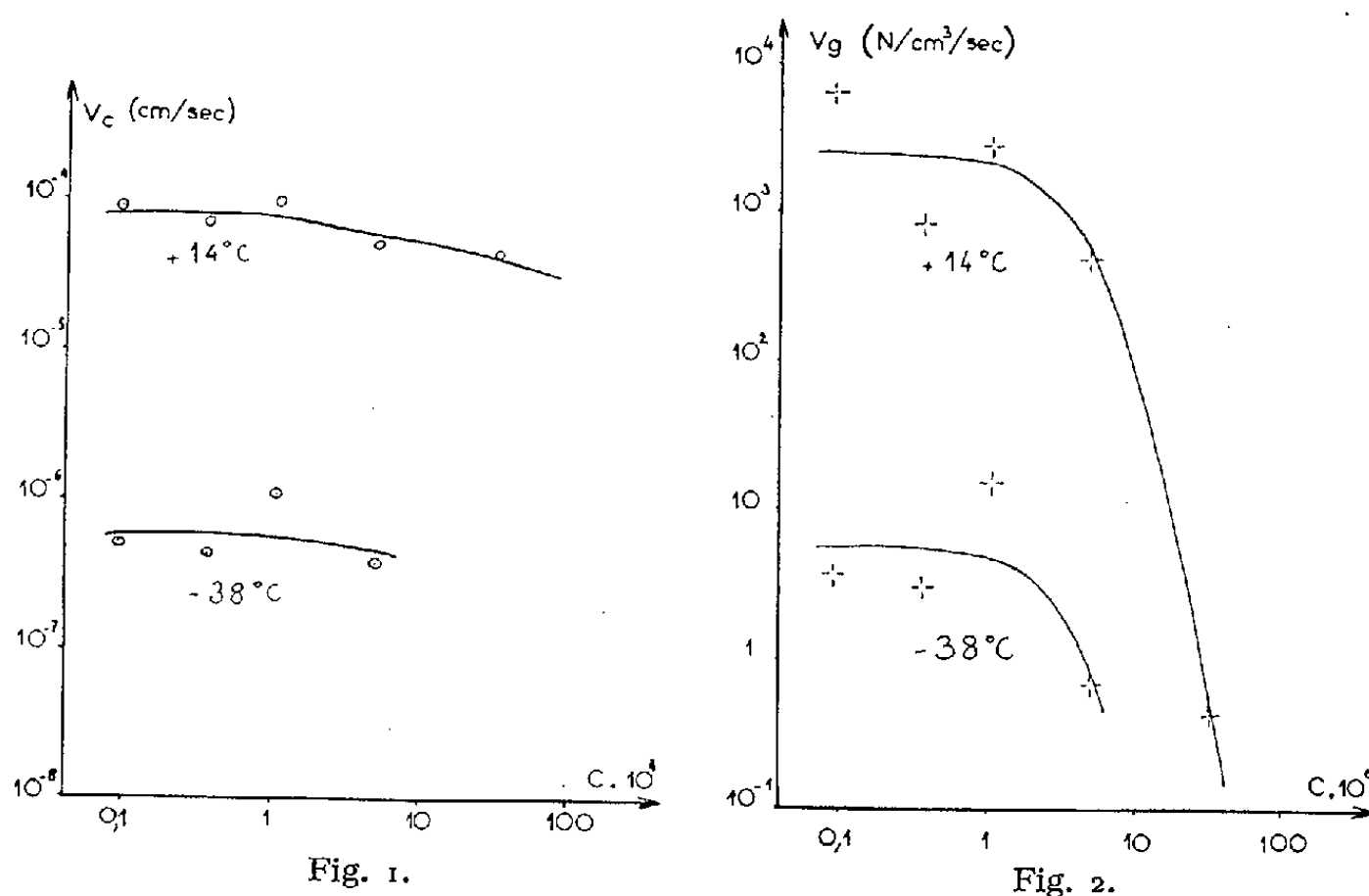


Fig. 1. — Variation de la vitesse de croissance des germes de recristallisation en fonction de la quantité de cuivre contenue dans l'aluminium.

Fig. 2. — Variation de la vitesse de germination en fonction de la quantité de cuivre contenue dans l'aluminium.

Il était nécessaire, pour étudier l'influence de chaque élément d'addition sur la recristallisation, d'éliminer une interaction possible avec les impuretés contenues dans le métal. C'est pourquoi nous avons préparé nos échantillons à partir d'un aluminium purifié par « zone fondue » dans lequel la concentration totale des impuretés était d'environ $10 \cdot 10^{-6}$. Pour mettre en évidence l'influence du cuivre sur la recristallisation de l'aluminium, nous avons préparé des échantillons dont la teneur en cuivre, contrôlée par des dosages après irradiation à la pile atomique, variait de $0,36 \cdot 10^{-6}$ à $120 \cdot 10^{-6}$.

Pour chacun de ces alliages, des échantillons ont été laminés dans l'azote liquide, à un taux de réduction de 97 %, puis ont subi des recuits isothermes de durée croissante, à plusieurs températures comprises entre -38 et $+87^\circ\text{C}$. Après recuit les échantillons ont été soumis au

polissage électrolytique et à l'oxydation anodique à basse température, puis examinés au microscope, en lumière polarisée. Parallèlement à cette étude micrographique, nous avons mesuré la variation de la résistivité électrique à la température de l'hydrogène liquide, au cours des recuits de recristallisation.

La vitesse de croissance des germes de recristallisation dans la matrice de métal écroui a été déterminée en mesurant le diamètre des plus gros germes observés sur chaque éprouvette après un recuit déterminé. Les courbes de la figure 1 montrent que, jusqu'à une concentration en cuivre de $30 \cdot 10^{-6}$, cette vitesse est peu influencée par la pureté, du moins en ce qui concerne les germes dont la croissance est la plus rapide. Au contraire, la vitesse de germination, qu'on déduit de l'observation du nombre de nouveaux germes apparus sur une éprouvette, présente, dans le même



Fig. 3.

Fig. 3. — Micrographie d'un aluminium de zone fondue recuit 4 mn à $+ 14^{\circ} \text{C}$ (après écrouissage de 97 % dans l'azote liquide), poli électrolytiquement et oxydé anodiquement à $- 60^{\circ} \text{C}$ ($G \times 55$).

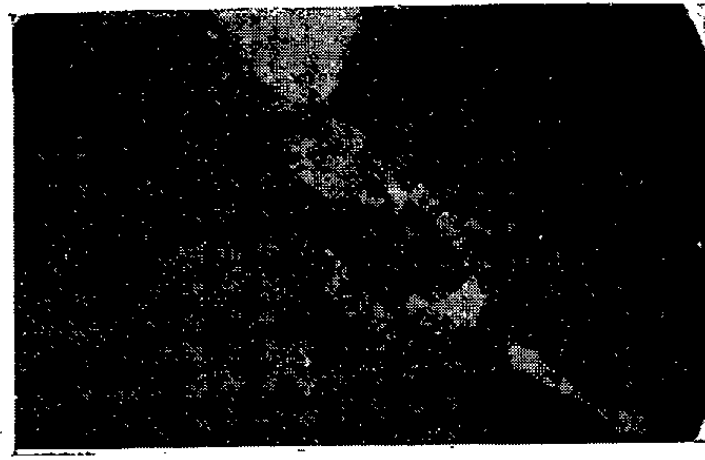


Fig. 4.

Fig. 4. — Micrographie d'un aluminium contenant $30 \cdot 10^{-6}$ de cuivre recuit 330 mn à $+ 14^{\circ} \text{C}$ (après écrouissage de 97 % dans l'azote liquide), poli électrolytiquement et oxydé anodiquement à $- 60^{\circ} \text{C}$ ($G \times 55$).

domaine de concentration, une variation très importante. On voit, sur la figure 2, que la vitesse de germination est environ 5 000 fois plus faible dans l'alliage de concentration $30 \cdot 10^{-6}$ que dans le métal de zone fondue.

On observe, d'autre part, un changement important dans l'aspect micrographique de la recristallisation. Alors que dans l'aluminium de zone fondue, les germes ont des orientations apparemment quelconques, ils présentent tous, dans le cas du métal contenant $30 \cdot 10^{-6}$ de cuivre, une coloration sensiblement identique en lumière polarisée, ce qui met en évidence une relation d'orientation avec la matrice écrouie. Les figures 3 et 4 offrent des exemples de ces différences d'aspect.

Nous avons calculé, à partir de nos résultats numériques, les valeurs de l'énergie d'activation pour la vitesse de croissance des germes et pour la vitesse de germination. Pour les échantillons d'aluminium de zone fondue utilisés dans ce travail, nous avons trouvé $13\,100 \pm 350 \text{ cal/at-g}$ pour la vitesse de croissance et $18\,000 \pm 1000 \text{ cal/at-g}$ pour la vitesse de

germination. Pour des concentrations en cuivre comprises entre $0,1 \cdot 10^{-6}$ et $5 \cdot 10^{-6}$, les valeurs des énergies d'activation de ces deux phénomènes ne varient pas au-delà des limites d'erreur des mesures.

Les mesures de résistivité électrique à $20,4^{\circ}$ K permettent de montrer que l'alliage contenant $120 \cdot 10^{-6}$ de cuivre, qui ne recristallise pas à $+ 87^{\circ}$ C, présente à cette température une évolution notable de la résistivité électrique après la variation rapide due à l'élimination de défauts ponctuels⁽³⁾; la mesure de l'énergie d'activation pour cette restauration de la résistivité électrique ne conduit pas à une valeur unique, mais à une série de valeurs allant de 4 500 à 23 000 cal/at-g, quand le taux de restauration de la résistivité passe de 10 à 50 %. Par contre, dans le cas du métal de zone fondue, toute la variation de résistivité qui accompagne la recristallisation se fait avec une énergie d'activation constante et voisine de 13 000 cal/at-g, ce qui semble indiquer l'existence d'un processus unique et l'absence de restauration avant ou pendant la recristallisation. La restauration intervient de façon sensible à partir d'une concentration en cuivre de $5 \cdot 10^{-6}$.

En conclusion, l'étude de la recristallisation d'un aluminium très pur et d'alliages contenant de petites quantités de cuivre, nous a permis de montrer l'influence très différente de l'impureté étudiée sur la germination et sur la croissance des nouveaux grains au sein du métal écroui. Nous avons également mis en évidence, dans le cas des alliages dont la teneur en cuivre est de $5 \cdot 10^{-6}$ à $120 \cdot 10^{-6}$ l'intervention d'un phénomène de restauration qui ne s'observe pas dans l'aluminium de haute pureté préparé par la méthode de la zone fondue.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) PH. ALBERT, O. DIMITROV et J. LE HERICY, *Rev. Met.*, 54, 1957, p. 931.

(2) PH. ALBERT et O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 681.

(3) O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2355.

CHIMIE DES RADIATIONS. — *Action des rayons X (18,5 keV) sur des solutions aqueuses de benzoquinone et d'hydroquinone.* Note de M^{me} CATHERINE VERMEIL et M. LOUIS SALOMON, présentée par M. Francis Perrin.

L'influence du potentiel d'oxydoréduction des solutions aqueuses organiques sur leur comportement sous irradiation est moins connue que dans le cas de solutions minérales. Le système quinone (Q)-hydroquinone (H₂Q) constituant un couple réversible ($E_0 = 0,7$ V) se prête à une telle étude. Waterman et Limbourg ⁽¹⁾ constatant que le potentiel d'une solution aqueuse de quinone diminuait par irradiation aux rayons X sous N₂, ont conclu à sa réduction. Selon Loiseleur et Latarjet ⁽²⁾, l'hydroquinone n'est oxydée en quinone par les rayons X qu'en solution aqueuse aérée (tamponnée à pH 6).

A. *Conditions expérimentales.* — L'énergie des rayons X (18,5 keV) a été mesurée à la chambre d'ionisation; les débits de dose ont varié de 1 à $2 \cdot 10^{17}$ eV/cm² mn⁻¹ (dosimétrie chimique, $G_{Fe^{+++}} = 15,0$). Le dosage de la quinone a été effectué par spectrophotométrie directe à 245 mμ ($\epsilon = 21\,500$) ou après addition d'orthophénylène diamine. Ce réactif a servi aussi à caractériser un composé orthoquinonique (orthobenzoquinone simple ou hydroxylée). L'hydroquinone a été dosée, soit par céri-métrie, soit par spectrophotométrie à 288 mμ ($\epsilon = 2\,700$), soit par le réactif de Folin. L'eau oxygénée a été déterminée par céri-métrie en présence de sulfate de titane ou par colorimétrie de l'acide pertitanique. Par chromatographie sur papier, nous n'avons pas détecté d'autres phénols dans les solutions irradiées. L'irradiation produit dans les solutions de quinone une coloration réversible virant du jaune au rouge à pH ≥ 3 . L'isolement de ce colorant conduit à une gomme amorphe. Aucune irradiation n'a été effectuée à pH > 6 à cause de l'instabilité des solutions vis-à-vis de O₂ et de H₂O₂.

B. *Benzoquinone.* — 1° Les variations de rendements qu'entraîne la présence ou l'absence d'oxygène sont dans la limite des erreurs expérimentales ($< 10\%$). Les variations des différents rendements, à l'air, sont schématisées dans le tableau suivant.

[Q].....	10 ⁻⁵ M.	pH 0,5.			pH 5,5.				
		10 ⁻⁴ M.	10 ⁻³ M.	5.10 ⁻³ M.	1,6.10 ⁻⁴ M.	10 ⁻⁵ M.	10 ⁻⁴ M.	10 ⁻³ M.	10 ⁻² M.
G _{-Q}	1,2	3,0	6	≈20	1,5	2,8	4,0	4,5	8
G _{H₂Q}	0,2	1,4	1,9	4,2	-	0,8	2,3	2,4	3,9
G _{H₂O₂}	2	1,75	0,9	0,4	-	1,6	1,0	0,3	0,2

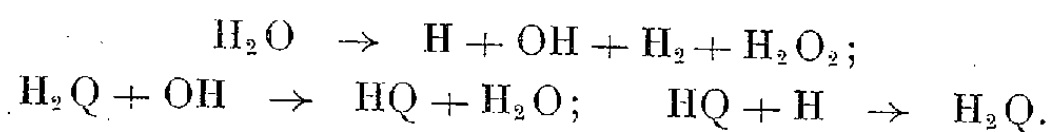
2° *Sous hydrogène*, d'une part l'influence du pH devient négligeable et, d'autre part, la réduction représente la quasi-totalité de la transformation. L'influence de la concentration subsiste, surtout au-dessus de

10^{-2} M ($G_{H_2O_2} = 5$); à 10^{-1} M $G_{H_2O_2} = 9,5$. H_2O_2 est formé en quantités plus faibles qu'à l'air : $G_{H_2O_2}$ diminue avec l'acidité et l'augmentation de la concentration pour s'annuler à pH 3 pour $[Q] = 10^{-2}$ M.

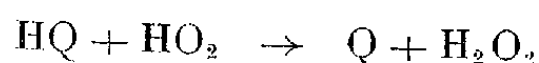
3° La formation de dérivés orthoquinoniques est plus importante en milieu acide que neutre, à l'air que sous azote pour pH 3; aux pH supérieurs, l'influence de l'oxygène devient négligeable.

C. *Hydroquinone*. — Nous n'avons pu observer la formation de parabenzoquinone que lors d'irradiations de solutions aérées à pH $< 2,5$ avec des doses inférieures à 10^{19} eV/cm³. Pour des doses supérieures, la paraquinone formée est détruite. Il se forme, en outre, de l'orthoquinone (hydroxylée ou non), mais en quantité plus faible que par irradiation de quinone. La disparition d'hydroquinone, même purifiée par sublimation, n'est jamais proportionnelle à la dose absorbée; G_{-H_2Q} décroît avec la dose et devient inférieur à 0,1 pour des doses supérieures à 10^{20} eV/cm³. L'oxydation n'est pas augmentée par irradiation sous atmosphère d'oxygène. A l'air, sous vide ou sous azote, de l'eau oxygénée est formée proportionnellement à la dose absorbée jusqu'aux plus fortes doses utilisées (10^{20} eV/cm³, rayons γ de ^{60}Co). Le dosage de H_2O_2 est malheureusement très peu précis en présence de quantités importantes de H_2Q et nous ne pouvons donner de valeurs de $G_{H_2O_2}$ qu'à titre indicatif; il est plus élevé en milieu acide que neutre, à l'air que sous N_2 , comme pour la quinone, mais pratiquement indépendant de $[H_2Q]$ entre 10^{-5} et 10^{-2} M ($0,5 < G_{H_2O_2} < 1,5$).

D. *Discussion des résultats*. — 1° La grande stabilité de H_2Q aux radiations X et γ pourrait être interprétée, en *absence d'air*, par les deux réactions suivantes qui, comme dans le cas des ions Cl^- , auraient pour effet de protéger H_2O_2 et H_2 directement formés par radiolyse de l'eau :



En présence d'air, pour des pH supérieurs à 2,5, pK de HO_2 , O_2^- jouerait le même rôle réducteur que H; aux pH inférieurs, la réaction



rendrait compte de la formation initiale de quinone et de l'accroissement des rendements en H_2O_2 par rapport à ceux obtenus en milieux moins acides.

2° *Résultats relatifs à la quinone*. — a. *Sous H_2* , les rendements élevés de G_{H_2Q} même à faible concentration nous semblent justifier les réactions suivantes :

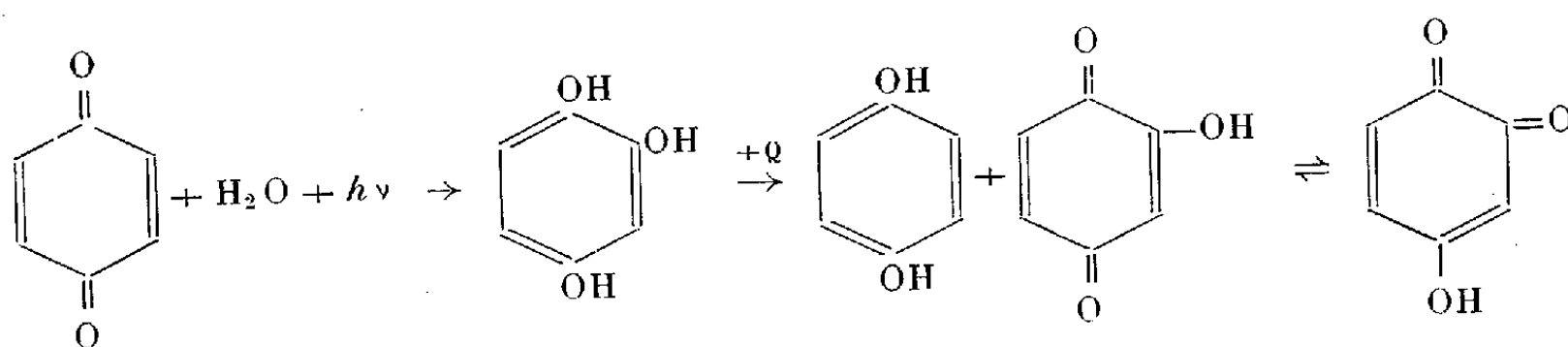


ce qui conduit à $G_{H_2Q} = G_{-Q} = 1/2 (G_H + G_{QH})$.

Cette interprétation se heurte à deux difficultés : G_{H_2Q} est supérieur aux valeurs généralement admises pour $(1/2) (G_H + G_{QH})$ (2,5 à 3,2 selon le pH)

dès 10^{-4} M et les rendements en H_2O_2 ne sont pas constants. Si comme le rendement primaire en H_2O_2 , ils sont plus grands à $pH \leq 1$ qu'à $pH 5$, ils diminuent, d'une part avec la dose absorbée et, d'autre part, avec $[Q]$. Nos résultats expérimentaux ne sont pas encore suffisants pour proposer une explication de ces difficultés. Nous remarquerons seulement que la réaction en chaîne $HQ + H_2 \rightarrow H_2Q + H$ semble peu probable du point de vue thermodynamique. D'après la valeur du potentiel redox du système, la formation de H_2Q à partir de Q demanderait au moins 40 kcal/mol. Même si toute cette énergie était employée à former la semiquinone, la réaction précédente resterait peu vraisemblable. Si la réduction à forte concentration n'est pas due à une réaction en chaîne, on devra supposer que la quinone est susceptible de capter la totalité des entités réductrices formées par radiolyse de l'eau et que leur rendement de formation est plus grand qu'on ne l'admet généralement. Compte tenu de l'énergie d'excitation, le nombre de paires de radicaux formés par 100 eV pourrait atteindre 10 : $G_{H_2O_2}$ à 10^{-1} M a été trouvé égal à $9,5 \pm 0,5$.

b. En l'absence d'oxygène, la diminution du rapport $G_{H_2O_2}/G_{-Q}$ indique que les radicaux OH doivent être tenus pour responsables des réactions de dégradation. Sur la base d'expériences photochimiques, Poupé ⁽³⁾ a proposé la séquence suivante :



L'hydroxylation rendrait compte à la fois de la formation de dérivés ortho et du fait que la réduction représente approximativement 50 % de la transformation. Le schéma serait compliqué par le fait que ces composés réagissent sur H_2O_2 . Des produits plus dégradés seraient susceptibles de réduire une nouvelle molécule de quinone; les rendements tant de réduction que de dégradation augmenteraient ainsi avec $[Q]$.

c. En présence d'oxygène, à faible acidité le fait que les rendements sont approximativement les mêmes en présence et en l'absence d'air conduit à penser que O_2^- peut réduire la quinone. A $pH < 2$, l'oxydation de Q par HO_2 semble vraisemblable, suivie comme dans le cas de OH, d'oxydations et de réductions couplées avec la différence prévisible qu'elles seraient plus importantes et plus complexes.

(¹) N. WATERMAN et H. LIMBOURG, *Bioch. Z.*, 263, 1933, p. 400.

(²) J. LOISELEUR et R. LATARJET, *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, p. 1534.

(³) F. POUPÉ, *Coll. Tchecos.*, 12, 1947, p. 225.

(Laboratoire Curie, Institut du Radium, Paris.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence de deux domaines de fragilité transitoire des alliages aluminium-zinc à haute teneur en zinc.* Note (*) de MM. **PIERRE GOBIN** et **JEAN MONTUELLE**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude, en fonction du temps, des caractéristiques mécaniques après traitement thermique d'un alliage aluminium-zinc à 12 % de zinc montre l'existence de deux domaines transitoires de fragilité, le premier, quelques heures, le second, quelques jours après la trempe.

Nous nous sommes proposés d'étudier, en fonction du temps, la variation des propriétés mécaniques d'éprouvettes d'aluminium-zinc à 12 % de zinc élaborées à partir d'aluminium 99,995 % et de zinc pur distillé. Ces éprouvettes, exemptes de sous-structure, sont préparées suivant une méthode que nous avons déjà exposée (¹).

Après recuit, les éprouvettes sont trempées; nous avons utilisé trois modes de refroidissement : à l'air calme, à l'air pulsé à 18° C et à l'eau à 16° C. Les vitesses de refroidissement sont respectivement de 20,90 et 600° C par seconde à l'origine pour une température de recuit de 570° C.

La fragilité est alors appréciée par des essais de traction à la micro-machine Chevenard après des durées croissantes de vieillissement à 18° C. La figure 1 présente quelques aspects caractéristiques des courbes de traction en fonction du temps et pour les divers modes de trempe envisagés. D'autre part, nous avons noté la valeur de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement (*fig. 2*). On constate en premier lieu, dans le cas de la trempe à l'air pulsé et de la trempe à l'eau, l'existence d'un premier minimum des valeurs de l'allongement après une durée de vieillissement de l'ordre de 3 à 5 h; dans le cas de la trempe à l'air calme, ce minimum paraît ne pas exister; toutefois, la courbe s'infléchit à la même époque. En second lieu, on remarque la présence d'un deuxième minimum, commun cette fois aux trois modes de trempe, après une durée de vieillissement de quelques jours. Par la suite les allongements remontent et atteignent une valeur un peu inférieure à 10 % au bout d'un mois de vieillissement. Il faut enfin attendre plusieurs mois pour que l'allongement diminue à nouveau de façon sensible; sa valeur n'est plus que de 3 % au bout d'un an.

Les minimums des courbes $A \% = f(\log t)$ correspondent bien à une décohésion intergranulaire puisque les variations de l'allongement se produisent à dureté constante; nous avons en effet vérifié que, pour les trempes à l'eau et à l'air pulsé, la dureté atteint sensiblement sa valeur maximale après un vieillissement de 30 mn à 18° C.

Ces différents domaines de fragilité existent également pour des températures de traitement thermique avant trempe inférieures à 570° C, par exemple 400 et 250° C; toutefois, les valeurs minimales de l'allongement

varient en fonction inverse de la température à partir de laquelle on effectue la trempe.

Dans la suite de l'exposé, nous appellerons respectivement ces trois domaines de fragilité : « fragilité primaire, fragilité à court terme et fragilité à long terme ». En fait, il semble que seuls les deux derniers stades de la fragilité aient fait l'objet des recherches concernant la décohésion intergranulaire, sans que, cependant, ils n'aient été distingués l'un de l'autre.

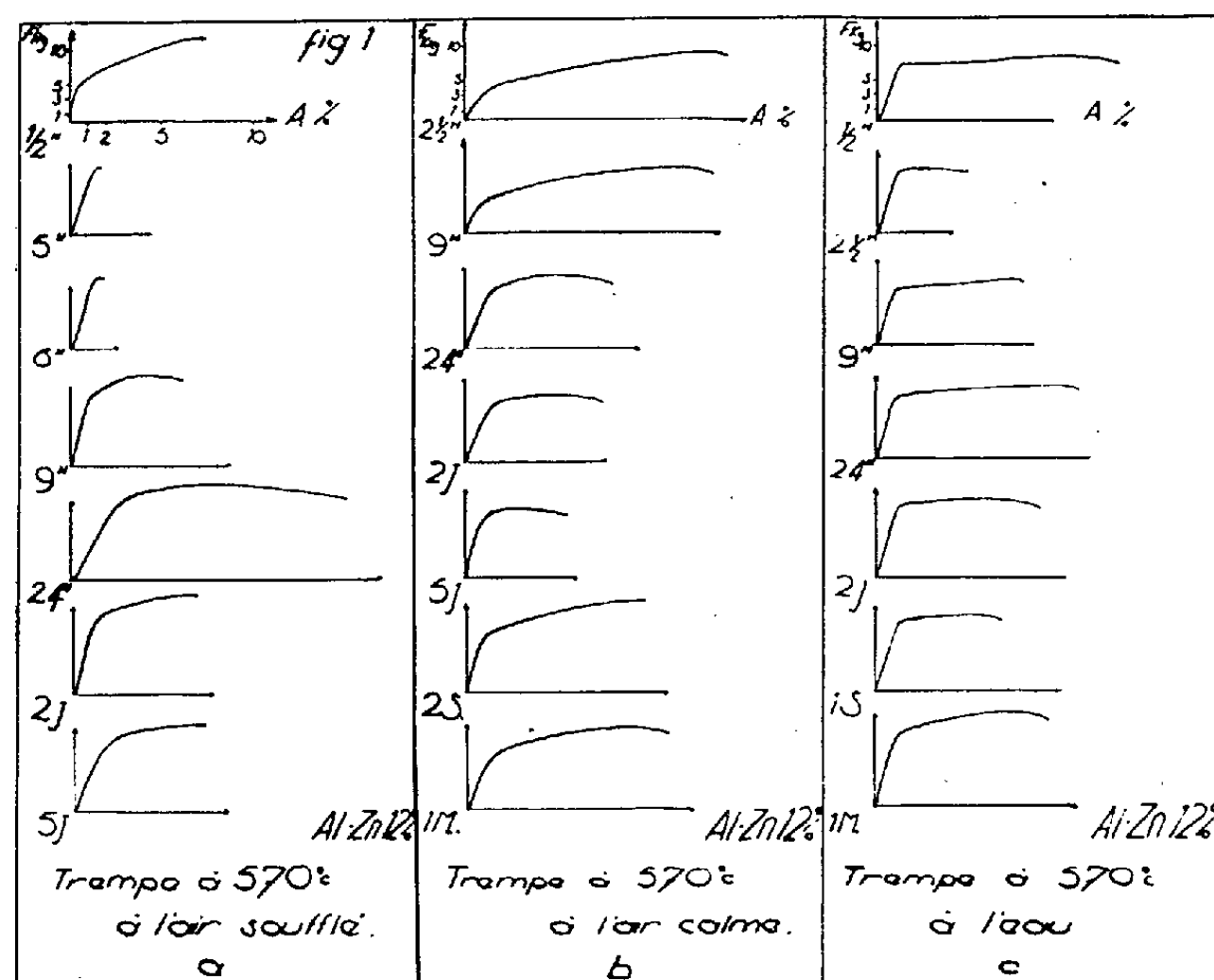


Fig. 1.

En ce qui concerne la fragilité primaire, son intensité apparaît comme étant liée à la valeur de la sursaturation en lacunes à la température ambiante. En effet, dans ce domaine de fragilité, la valeur minimale de l'allongement est, comme nous l'avons dit, d'autant plus faible que la température depuis laquelle les échantillons sont trempés est plus élevée; or la sursaturation en lacunes est une fonction croissante de cette température. D'autre part, nous voyons sur la figure 2, que pour une température de trempe donnée, la fragilité primaire est très importante pour la trempe à l'air pulsé, notable pour la trempe à l'eau et inexistante pour la trempe à l'air calme. Or la sursaturation en lacunes est faible pour ces deux derniers modes de trempe : au cours de la trempe à l'eau une partie des lacunes s'élimine très rapidement sur les dislocations créées par le refroidissement énergétique et au cours de la trempe à l'air calme, une importante fraction des lacunes s'éliminent avant la température ambiante par suite de la lenteur du refroidissement ⁽²⁾.

Le second minimum de la valeur des allongements que nous avons appelé « fragilité à court terme » coïncide avec le développement de la « bordure

claire » aux joints des grains (light phenomenon). La vitesse de croissance de cette bordure claire étant inversement proportionnelle à la vitesse de refroidissement au cours de la trempe, il s'ensuit que la « fragilité à court terme » apparaît plus rapidement pour la trempe à l'air calme que pour la trempe à l'eau. Nous pensons donc que la « fragilité à court terme » a une origine mécanique, due à la présence d'une phase plus ductile, appauvrie en soluté, aux joints des grains ⁽³⁾.

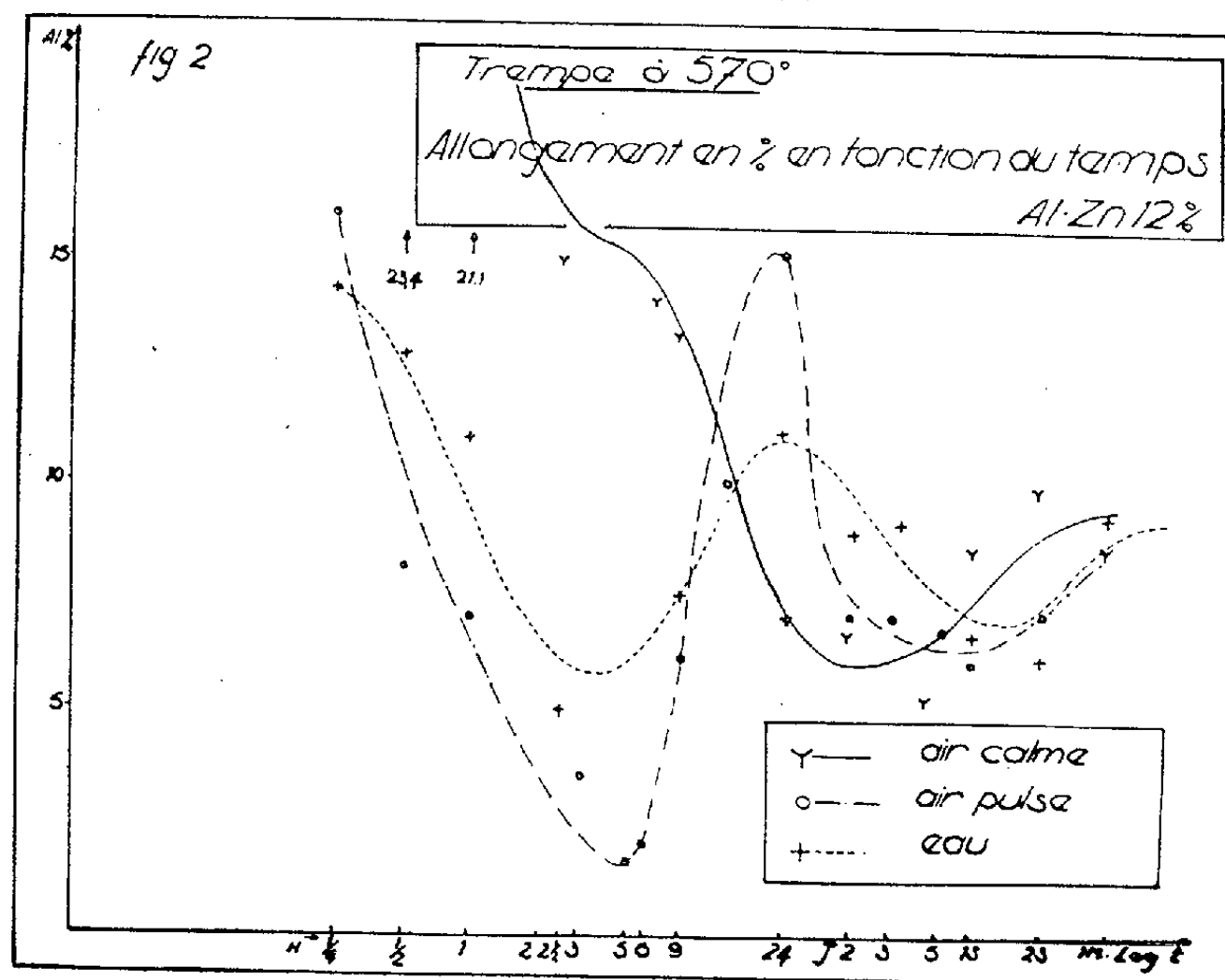


Fig. 2.

Après quelques semaines de vieillissement à 18°, la bordure claire s'est notablement élargie et, par suite, son effet fragilisant diminue, ce qui explique la nouvelle remontée des allongements au cours du temps.

Enfin, le mécanisme de « la fragilité à long terme » serait celui que nous avons déjà proposé ⁽⁴⁾ : les lacunes se condensent aux joints en formant des cavités qui sont des amorce de microfissures.

En conclusion, nous avons montré que la fragilité des solutions solides aluminium-zinc à haute teneur en zinc, observée très longtemps après trempe est précédée de deux stades transitoires qui ne paraissent pas avoir une origine commune : le premier dépend notamment de la sursaturation en lacunes, tandis que le second coïncide avec la formation aux joints de la « bordure claire ».

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) P. GOBIN et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 456.

(2) M. WINTENBERGER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 128.

(3) E. C. W. PERRYMAN et J. C. BLADE, *J. Inst. Metals*, 77, 1950, p. 263.

(4) P. GOBIN et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1853.

(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.
et Laboratoire de Métallurgie de l'École Centrale Lyonnaise.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Formation du polyacétaldéhyde directement à partir du monomère liquide.* Note (*) de MM. MAURICE LETORT et PIERRE MATHIS, présentée par M. Jacques Duclaux.

On a longtemps cru que la formation du polyacétaldéhyde se fait à l'instant même de la cristallisation du monomère ($F - 123,3^{\circ}C$). M. Letort et A. J. Richard ⁽¹⁾ ont montré que la réaction est concomitante de la fusion du cristal mais ceci ne changeait rien à l'opinion que le monomère doit nécessairement passer par l'état solide pour se macropolymériser.

Une publication récente de Furukawa et coll. ⁽²⁾ détruit cette opinion : en condensant de la vapeur d'acétaldéhyde sur de l'alumine calcinée refroidie à $-70^{\circ}C$ on obtient des rendements de l'ordre de 60 % (en poids) de polyacétaldéhyde de poids moléculaire (estimé par viscosimétrie) de 10^6 environ.

Nous avons fait la même démonstration par d'autres voies. Ces expériences qui font partie d'une thèse soutenue le 10 décembre 1954 ⁽³⁾, n'ont cependant pas été diffusées plus largement car elles ne représentent que des travaux préliminaires que nous aurions souhaité approfondir.

Concernant la polymérisation *par fusion du monomère cristallisé* disons d'abord qu'on a successivement montré dans notre laboratoire que :

1° La macropolymérisation de l'acétaldéhyde est liée à la présence d'un initiateur, celui-ci ne serait-il qu'à l'état de traces; cette démonstration a d'abord été faite avec l'acide peracétique qui se forme par contact du monomère et de l'air ⁽⁴⁾;

2° S'il est exact que de très petites quantités d'eau diminuent le rendement de la réaction pour l'annuler complètement lorsqu'elles atteignent quelques pour 1000 ⁽⁵⁾, des quantités plus petites encore (traces d'eau ou d'alcool) jouent en réalité un rôle cocatalytique indispensable ⁽⁶⁾;

3° Toute une série d'acides organiques ou minéraux (au sens classique ou à celui de Lewis) initient la polymérisation. En particulier les acides minéraux (acides phosphorique, sulfurique, nitrique, chlorhydrique, $TiCl_4$, $SnCl_4$, et particulièrement BF_3) ainsi que le persulfate d'ammonium conduisent à des rendements voisins de 100 % ⁽⁷⁾.

L'emploi de ces initiateurs très actifs nous a conduits à observer qu'au cours du refroidissement progressif de la préparation, le polymère se forme nettement au-dessus de la température de cristallisation du monomère, ce que nous n'avons jamais observé en utilisant un acide organique comme initiateur. Une trentaine d'expériences systématiques ont été faites, avec BF_3 et $S_2O_8Am_2$.

Influence de la durée de la réaction (expériences effectuées à $-80^{\circ}C$). — La préparation étant rapidement placée à la température d'expérience, la viscosité ne varie d'abord pas pendant quelques minutes, puis la réaction

s'amorce et se développe rapidement. Avec une teneur molaire en $S_2O_8Am_2$ de 10^{-5} le rendement passe de 7 % en 8 mn (poids moléculaire c'est-à-dire P.M. = 10^5 : exp. B 84) à 36 % en 71 h (P. M. = $0,9 \cdot 10^6$: exp. B 79). Avec une teneur molaire en BF_3 de $4,5 \cdot 10^{-8}$, le rendement passe de 30 % en 20 mn (exp. C 48 et C 77) à 60 % en 23 h (exp. C 49) le P. M. restant sensiblement le même (10^6). Cependant la plus grande part du produit obtenu paraît se former pendant la première heure de réaction : par exemple avec une teneur molaire de $22 \cdot 10^{-6}$ de $S_2O_8Am_2$ les rendements sont 43, 46,5 et 46 % au bout de 1, 17 et 120 h respectivement (exp. C 76, C 12, C 19).

Influence de la température d'expérience (l'initiateur étant $S_2O_8Am_2$) :

N° d'expérience.....	C 79.	B 58.	B 59 bis.	B 59.	C 75.	C 72.	C 79 bis.
Teneur molaire en initiateur ($\times 10^6$).....	4	210	210	210	4	210	4
Température d'expérience (°C).....	-65	-80	-80	-95	-100	-110	-118
Durée de la réaction (h) ..	24	16	64	6	20	12	23
Rendement (%).....	28	36	41	3,8	3	5,2	4,6
Poids moléculaire ($\times 10^{-6}$).	faible	0,8	0,85	1,5	élevé	2	2

Le rendement qui n'est que de quelques pour-cent à $-95^\circ C$ et au-dessous est de 30 à 40 % à -80 et $-65^\circ C$. Les expériences C 79 et C 79 bis faites dans des conditions comparables sont les plus démonstratives. L'interprétation de ce résultat n'est pas immédiate car on attendrait que l'équilibre monomère-polymère soit d'autant plus en faveur du polymère que la température est plus basse. Il faut croire qu'au-dessous de $-80^\circ C$ l'équilibre est long à s'établir.

Influence de la teneur en initiateur (exp. à $-80^\circ C$ avec $S_2O_8Am_2$). — Comme il fallait l'attendre, le rendement augmente avec la teneur en initiateur; le poids moléculaire aussi semble-t-il, ce qui n'est pas usuel.

N° d'expérience.....	C 22.	C 45.	B 79.	C 12.
Teneur molaire en initiateur ($\times 10^6$).....	2	4	10	22
Durée de la réaction (h) ..	20	25	71	17
Rendement (%).....	4	16,5	36	46,5
Poids moléculaire ($\times 10^{-6}$).....	0,5	0,7	0,9	?

Influence de la teneur en cocatalyseur (exp. à $-80^\circ C$ avec le couple $S_2O_8Am_2$ — eau; durée de réaction, 25 h). — Dans les expériences rapportées jusqu'ici, la teneur en cocatalyseur était mal connue. Quelques expériences précises ont été faites pour juger sommairement de cette influence.

N° d'expérience.....	C 45.	C 54.	C 71.
Teneur molaire en initiateur ($\times 10^6$).....	4	4	4
» en cocatalyseur ($\times 10^6$).....	0	10	50
Rendement (%).....	16,5	30	24

Quel que soit le détail de ces résultats sommaires nous ne retiendrons que le fait qualitatif, établi par deux groupes d'auteurs et par des moyens

différents, suivant lequel on peut obtenir du polyacétaldéhyde *sans passer par l'état cristallin*. Il semble bien que ce fait ressorte déjà d'expériences plus anciennes d'ailleurs, un brevet américain de 1942 ⁽⁸⁾ affirmant qu'on peut transformer l'acétaldéhyde liquide en macromolécules (dont le poids moléculaire peut atteindre 220 000) « au-dessous de 0° C et de préférence au-dessous de — 50 et — 100° C par BF₃ ou d'autres catalyseurs halogénés ». Les auteurs considèrent que le polymère obtenu est le polyvinyl-alcool mais ce dernier étant insoluble dans l'acétone par exemple alors qu'au dire des auteurs le produit obtenu s'y dissout, il paraît beaucoup plus vraisemblable qu'il s'agissait du polyacétaldéhyde.

En conclusion, la formation du polyacétaldéhyde ne garde donc plus le caractère très particulier qui semblait être le sien de ne pouvoir se former qu'à partir du monomère cristallisé. Il n'en reste pas moins, d'après l'ensemble de nos observations, que par fusion du cristal monomère (associée à la présence d'initiateur et cocatalyseur convenables) la formation du polymère est apparemment instantanée au lieu de s'étendre sur plusieurs heures.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) M. LETORT et A. J. RICHARD, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 86.

(2) J. FUFUKAWA, T. TSURUTA, T. SAEGUSA, H. FUJII et T. TATANO, *J. Polymer science*, 36, 1959, p. 546.

(3) P. MATHIS, *Thèse*, Nancy, 10 décembre 1954.

(4) M. LETORT et J. PETRY, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 519.

(5) J. C. BEVINGTON et R. G. W. NORRISH, *Proc. Roy. Soc. London*, A 196, 1949, p. 363.

(6) M. LETORT et P. MATHIS, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 651; 242, 1956, p. 371.

(7) M. LETORT et P. MATHIS, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1765.

(8) U. S. P., n° 2 274 749, 3 mars 1942.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Distribution électronique et structure spatiale chez des substances ayant une activité biologique.* Note de M. JEAN-FRANÇOIS MIQUEL, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les œstrogènes de la série du stilbène possèdent une bande d'absorption ultraviolette caractéristique de l'absence de conjugaison. Les cancérogènes appartenant aux mêmes séries contrastent, de ce point de vue, avec les œstrogènes. De telles oppositions peuvent également être mises en évidence chez les phytohormones qui ont une séquence de doubles liaisons.

L'activité œstrogène de certains dérivés du stilbène et du biphényl a été reliée à la planéité de leurs molécules ⁽¹⁾. Le déplacement des bandes d'absorption ultraviolette, caractéristique de l'état de conjugaison, était utilisé comme mesure d'un état de non-planéité provoqué par divers substituants. L'introduction d'un groupe alkyl sur chaque atome de carbone du pont éthylénique du di-*p*-hydroxystilbène provoque une interaction entre certains des hydrogènes de ces groupes et ceux situés en position ortho sur les noyaux benzéniques. En conséquence, ces derniers effectuent une rotation autour de leur axe 1,4 et leur plan ne se confond plus avec celui défini par la double liaison éthylénique ⁽²⁾.

Des encombrements stériques analogues sont responsables de la non-planéité : du trans-trans-di-*p*-hydroxyphényl-3 : 4-hexadiène-2 : 4 (α -dienœstrol) (I) ⁽³⁾; du di-*p*-hydroxyphényl-1 : 1-diéthyl-2 : 2-éthylène ($\alpha\alpha$ DE) (II) ⁽⁴⁾; du trianisyl-1 : 1 : 2-chloro-2-éthylène (chlorotrianisène) (III) ⁽⁴⁾ et de divers alkyls-méthoxy-4-carboxyl-4-biphényl-5 (IV) ⁽⁵⁾. Cette non-planéité a été associée à l'existence de l'activité biologique.

Les études précédentes n'ont pas explicité les changements de la distribution électronique provoqués par les variations de la structure spatiale. Les spectres ultraviolets reflètent, dans une certaine mesure, la distribution électronique. Les bandes ultraviolettes dépendent donc non seulement de l'état de planéité de la molécule, mais également de la présence d'un quelconque substituant qui, outre un éventuel effet stérique, apporte toujours une certaine perturbation à la distribution électronique.

Chez des composés possédant une séquence de doubles liaisons conjuguées, le passage d'un terme d'une série à un terme plus œstrogène s'accompagne d'un déplacement vers les courtes longueurs d'onde des bandes caractéristiques de la conjugaison. Au cours d'une étude sur l'absorption ultraviolette de molécules telles que (I), (II), (III), trans-diéthylstilbœstrol et de leurs homologues, nous avons remarqué que le maximum d'activité œstrogène est lié à la présence de la bande dans une position qui a été décrite comme étant caractéristique de l'absence de conjugaison entre les noyaux benzéniques.

La stimulation des substances, objets de cette étude, semble donc résider, moins dans des dimensions identiques (longueur, largeur, « épaisseur »), que dans la présence chez chacune d'elles d'une bande d'absorption comprise entre 230 et 245 m μ ($\log \epsilon = 4,25$). Les mesures ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre « Beckman D. U. », en solution alcoolique à la concentration de 10 à 20 μ g/l.

Cette observation autorise à considérer la distribution électronique simultanément avec celle de la structure spatiale; elle permet de préciser les relations structure-activité chez les œstrogènes, et d'envisager des rapports nouveaux avec d'autres substances possédant des activités biologiques. Elle met en évidence, dans les séries que nous étudions ici, le contraste entre les conditions électroniques favorables à l'activité œstrogène, et celles nécessaires à l'activité cancérigène. Ce contraste n'avait pas été aperçu, alors qu'on avait interprété le problème des déplacements de bandes d'absorption chez les œstrogènes strictement en termes de planéité, non-planéité.

Dans la série du biphenyl par exemple, le méthoxy-4 carboxyl-4' biphenyl provoque 50 % de réponse chez la Souris à la dose de 1 mg; l'addition de deux groupes éthyl en 2 et 2' (qui produit la non-planéité de système) fournit une substance 100 % active à la dose de 0,1 mg ⁽⁵⁾. Par contre, chez l'amino-4 biphenyl, cancérigène qui provoque des tumeurs du foie et d'autres organes, l'addition d'un groupe méthyl en 2' supprime l'activité; tandis que la fixation de planéité par un pont méthylénique conduit à l'amino-2 fluorène fortement cancérigène ⁽⁶⁾.

Dans les séries du stilbène et du triphenyl-éthylène, les relations sont identiques. L'activité œstrogène est accrue par la suppression de la planéité qui réduit les possibilités de conjugaison chez des substances ayant des groupes hydroxyles en position para. L'activité cancérigène est supprimée chez les composés porteurs d'un groupe amino, ou amino substitué en para par réduction de la conjugaison ⁽⁷⁾.

Une relation similaire peut être mise en évidence chez des phytohormones possédant un système conjugué. L'acide cinnamique-cis possède à un degré moindre une activité analogue à celle des hétéroauxines ⁽⁸⁾. La conjugaison de la chaîne latérale et du noyau benzénique est réduite en raison de l'encombrement stérique, entre le carboxyle et l'hydrogène placé en position ortho sur le noyau. Des dérivés de l'acide cinnamique-cis, tels que les chloro-4, méthyl-4, diméthyl-2 : 4 et dichloro-3 : 5, possèdent la même activité biologique et une structure identique ⁽⁹⁾. A des concentrations du même ordre, les dérivés trans de ces acides, qui sont totalement conjugués, sont antagonistes des isomères cis et ont des propriétés d'inhibiteurs de croissance.

(1) J. GRUNDY, *Chem. Rev.*, 57, 1957, p. 281.

(2) E. A. BRANDE, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1902.

- (³) G. A. JEFFREY, H. O. KOCH et S. C. NYBURG, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1118.
- (⁴) J. F. MIQUEL, *Tetrahedron* (sous presse).
- (⁵) M. OKI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 1957, p. 508-513, 702-705, 859-862 et 958-961.
- (⁶) R. B. SANDIN, R. MELBY, A. S. HAY, R. N. JONES, E. C. MILLER et J. A. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5073.
- (⁷) A. HADDOW, R. J. C. HARRIS, G. A. R. KON et E. M. F. ROE, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 41, 1948, p. 147.
- (⁸) A. J. HAGGEN SMIT et F. W. WENT, *Proc. Koninkl. Akad. Wetenschap. Amsterdam*, 38, 1935, p. 852.
- (⁹) S. LINDENFORS, *Arkiv för Kemi*, 12, 1958, p. 267.

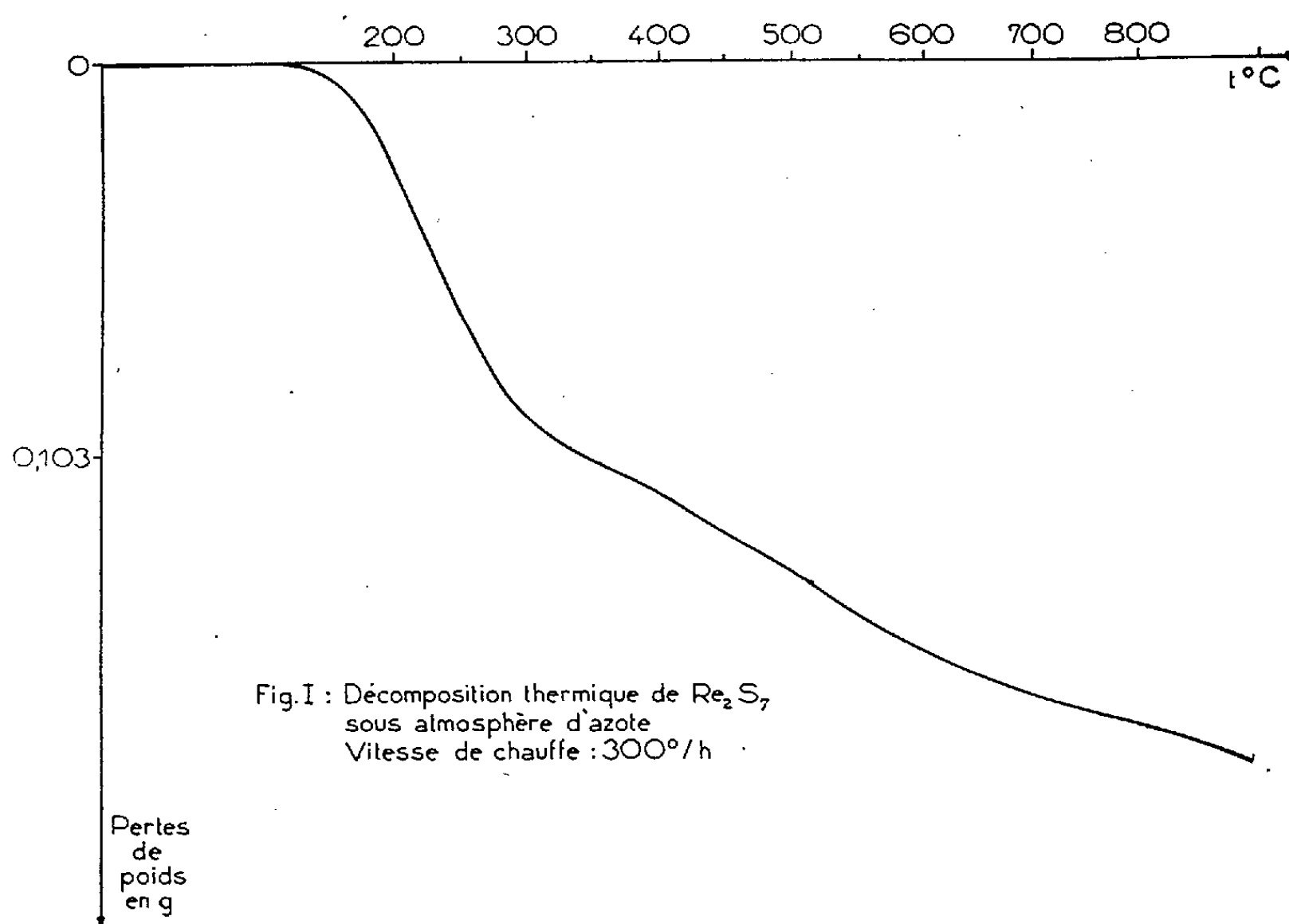
(Institut de Pharmacologie de l'Université d'Upsal, Suède.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et quelques propriétés physicochimiques de l'heptasulfure de rhénium*. Note (*) de MM. **KALESORY TRAORE** et **JEAN BRENET**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a déterminé les conditions de préparation de Re_2S_7 par voie humide, son mode de décomposition thermique, sa structure cristalline et étudié sa conductibilité électrique.

Il nous a paru intéressant de préciser les conditions de préparation de l'heptasulfure de rhénium et quelques-unes de ses caractéristiques physicochimiques, en raison des propriétés catalytiques de ce composé, telles qu'elles ont déjà été signalées.

L'heptasulfure de rhénium a été préparé par action de H_2S sur une solution de perrhéante de potassium en milieu chlorhydrique concentré ⁽¹⁾. Il existe bien d'autres méthodes ⁽²⁾, ⁽³⁾ de préparation par voie humide, mais qui ont l'inconvénient de provoquer une précipitation simultanée de quantité appréciable de soufre (par action de l'hyposulfite sur une solution de perrhénate notamment) ou la formation de Re_2S_7 très mal cristallisé.

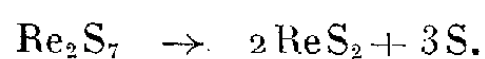


Nos expériences nous ont montré que les meilleures conditions de préparation nécessitaient une solution de perrhénate de potassium de concentration comprise entre 2 et 4 g/l.

Cette solution est acidifiée par HCl de densité 1,19 à raison de 1 ml de HCl pour 1 ml de solution de perrhéate. La précipitation, alors obtenue par passage d'un courant de H_2S à chaud est quantitative.

Nous avons alors étudié la décomposition thermique du sulfure obtenu, par thermogravimétrie, en opérant soit sous vide, soit en atmosphère inerte d'azote exempt d'oxygène.

Les courbes de pertes de poids montrent que Re_2S_7 est stable jusqu'à environ 120° C. Ensuite la décomposition est continue sans cependant conduire à la transformation totale même à 800°, en ReS_2 comme le voudrait la réaction



Mais la courbe de perte de poids (*fig. 1*) présente des changements de pente qui indiquent des passages par des étapes intermédiaires mal définies. En aucun cas la transformation signalée totale à 600° C n'a pu être mise en évidence.

Le diagramme X montre toujours même au-delà de 800° C un mélange de Re_2S_7 et ReS_2 .

TABLEAU I.

d mesuré (Å).	h k l (lus sur l'abaque de Hull).	d calculé (Å).
5,12.....	1 0 1	5,12
3,14.....	2 3 1	3,12
2,84.....	1 4 1	2,84
2,56.....	2 0 2	2,56
2,40.....	3 4 1-5 0 1	2,43
2,16.....	2 6 0	—
2,11.....	3 3 2	2,10
1,87.....	1 0 3	1,83
1,76.....	—	—
1,68.....	2 3 3	1,66
1,32.....	—	—
1,28.....	4 0 4	1,28
1,24.....	—	—
1,22.....	—	—
1,13.....	—	—

Par ailleurs une étude de conductibilité de Re_2S_7 entre 20 et 80 °C a montré que ce composé se comportait comme un isolant et ne présentait pas les caractéristiques d'un semi-conducteur.

Enfin le diagramme de poudre obtenu en rayonnement monochromatique K_α du cuivre, nous a permis de déterminer la structure cristalline de nos produits. Signalons toutefois que ce diagramme a été fait sur le

produit recuit à une température de 120°. Cette opération est nécessaire pour améliorer les clichés obtenus.

Le tableau I montre que l'heptasulfure est du type quadratique centré de paramètres :

$$a = 13,66 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 5,53 \text{ \AA}.$$

Enfin la densité de l'heptasulfure étant 4,87 (*), la maille comprendrait 5 mol.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) W. GEILMANN et F. WEIBKE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 195, 1931, p. 289.

(2) W. GEILMANN et H. BODE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 130, 1950, p. 222.

(3) W. GEILMANN et G. LANGE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 126, 1944, p. 321.

(4) M^{lle} S. TRIBALAT, *Rhénium et Technetium*, Gauthier-Villars, Paris, 1957.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'augmentation de la réactivité du fer obtenu par réduction thermique de l'oxyde ferrique sous faible pression d'hydrogène.* Note (*) de MM. **JACQUES HUI** et **ANDRÉ BOULLÉ**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la réduction thermique des oxydes ferriques sous de faibles pressions d'hydrogène a mis en évidence l'augmentation de réactivité des fers pulvérulents ainsi préparés par rapport à ceux obtenus dans les conditions normales.

La réduction des oxydes de fer par l'hydrogène à basse température ($t < 600^{\circ}\text{C}$) conduit à des résidus métalliques pulvérulents possédant la propriété de se réoxyder spontanément à l'air par une réaction vive pouvant aller jusqu'à l'incandescence. Ce phénomène est observé plus nettement encore pour les poudres de fer préparées par réduction électrolytique à la température ambiante ⁽¹⁾.

L'étude de la réactivité des poudres de fer préparées à basse température nous a conduits à dégager quelques-uns des facteurs susceptibles d'influer sur la « pyrophoricité » de ces poudres et, plus particulièrement, la pression d'hydrogène sous laquelle est effectuée la réduction. Dans une première série d'expériences, la réactivité est évaluée par simple pesée du produit résultant de la libre réoxydation du métal à l'air ambiant (% d'oxygène recombinaison par rapport à 1 g de fer pur).

Nous précisons au préalable l'influence de l'oxyde ferrique d'origine sur la réactivité des poudres de fer après réduction.

1. *Préparation de l'oxyde ferrique et étude de quelques propriétés.* — L'oxyde ferrique (Ox 7) a été préparé à partir d'hydroxyde ferrique provenant lui-même de la précipitation d'une solution de nitrate ferrique pur commercial par l'ammoniaque à froid. Le précipité obtenu a été lavé par décantation et à froid jusqu'à disparition des ions NO_3^- et divisé en trois fractions :

- a. une fraction séchée sous vide en présence d'actigel : Ox 7 A;
- b. une fraction séchée à l'étuve à 80° (48 h) : Ox 7 B;
- c. une fraction séchée sous vide à 300° (6 h) : Ox 7 C.

L'analyse de A et de B par thermogravimétrie indique vers 220° un accident correspondant à une fin de déshydratation.

D'autre part l'étude de la réduction par l'hydrogène dans un four à loi de chauffe linéaire ($140^{\circ}/\text{h}$) indique que la réaction commence respectivement vers 185° pour Ox 7 A, vers 210° pour Ox 7 B, vers 220° pour Ox 7 C. Ce décalage progressif de la température de début de réduction est à relier au résultat déjà connu selon lequel la courbe de réduction de l'oxyde ferrique dans les conditions indiquées présente un semi-palier d'autant plus marqué que les oxydes sont plus hydratés. Ce semi-palier, qui correspond au passage intermédiaire par la magnétite, disparaît dans le cas d'oxydes calcinés à haute température ⁽²⁾.

Les résultats des principales déterminations effectuées sur les oxydes A, B et C sont groupés dans le tableau I. La solubilité dans l'acide chlorhydrique normal, test déjà utilisé par Michel ⁽³⁾ pour évaluer la réactivité des oxydes dans une attaque acide, est mesurée par le pourcentage d'oxyde passé en solution après 30 mn à 19° C (100 ml d'acide normal par gramme d'oxyde).

tableau I

oxyde	teneur en eau	granulo- métrie	surface BET	rayons X	solubilité HCl/N	réactivité à l'air du Fe réduit
Ox 7A	23.3% 23.1%	200.400 <400	234m ² /g 255m ² /g	2 bandes floues	43.7%	10.8%
Ox 7B	12.3%	<200	220m ² /g	qq. raies fines de Fe ₂ O ₃ α	19.8%	3.3%
Ox 7C	2 %	<200	135m ² /g	Fe ₂ O ₃ raies larges	14.2 %	23%

Le fer réduit dont on évalue la réactivité provient de la réduction totale de l'oxyde à 400° pendant 13 h.

2. *Influence du poids de métal mis en jeu.* — Nous avons également, dans trois essais préliminaires, cherché à évaluer l'influence du poids de métal pulvérulent mis en jeu sur le degré de réoxydation spontanée atteint, ceci à la suite des observations effectuées par Kopleman et Compton ⁽⁴⁾. Il convient de préciser que, dans ces trois essais, la même nacelle a été utilisée et que le facteur variable était donc le rapport masse/unité de surface. Les résultats sont résumés dans le tableau II. Ils ont été obtenus sur la poudre provenant de la réduction totale à 400° C (13 h) de l'oxyde Ox 8, préparé comme Ox 7 B.

tableau II

Fer réduit mg	réactivité à l'air
1037,5	5,2%
501,7	2,5%
105,9	0 %

Dans la suite nous avons toujours utilisé un poids d'oxyde de 500 mg environ (300 mg de fer pur).

3. *Influence de la pression d'hydrogène.* — Les expériences sont effectuées, à partir de l'oxyde Ox 7 B, dans un appareil à circulation permettant de mesurer les variations de pression. Nous avons effectué deux séries d'essais, à 300 et 400° C respectivement sous des pressions finales d'hydrogène variant de 6 à 740 mm; dans tous les cas la réduction totale a été réalisée.

Comme précédemment, la réactivité à l'air est évaluée par l'augmentation de poids du métal après sa libre réoxydation dans l'atmosphère ambiante. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.

tableau III

300°C				400°C			
essai	P _i	P _f	réactivité à l'air	essai	P _i	P _f	réactivité à l'air
N	719	739	11.2 %	Aa	702	591	5.7%
M	719.6	580	12.0 %	Bb	609	466.5	7.4 %
L	721	574	12.1 %	Cc	513.5	363	7.8%
K	611.5	458.5	12.7 %	Dd	407	242	8.8%
E	514	360	14.0 %	Ee	304	123	12.0%
G	401.5	240	16.2 %	Ff	198.5	12.0	21.2%
				Gg	197.5	6.5	25.2%

*Réintroduction de H₂ pendant l'expérience
afin de maintenir une pression voisine de 725 mm.

Ces résultats font apparaître le fort accroissement de la réactivité pour les fers pulvérulents préparés sous de très basses pressions d'hydrogène. Les résidus de réoxydation, examinés aux rayons X, possèdent toujours les raies de Fe et de Fe₃O₄; il s'y ajoute, dans le cas des produits les plus réactifs réoxydés avec incandescence les raies de Fe₂O₃α.

Dans nos recherches en cours, nous évaluons la réactivité des poudres de fer vis-à-vis de l'eau en l'absence d'oxygène et étudions leur activité catalytique sur la décomposition de l'oxyde de carbone mise en évidence précédemment par Fleureau ⁽⁵⁾. Les résultats feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 6 juillet 1959.
(¹) A. SANCELME, *Thèse*, Paris, 1953; A. BOULLÉ, M. DOMINE-BERGES et P. DUGLEUX, *XVI^e Cong. Int. Chim. Minér.*, Paris, 1957, Rec. Mém., p. 91.
(²) F. OLMER, *Thèse*, Strasbourg (Clermont-Ferrand, 1941).
(³) A. MICHEL, C. LILIN et M. LENSEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 283.
(⁴) B. KOPLEMAN et N. B. COMPTON, *Metal Progress*, 63, 1953, p. 77.
(⁵) B. FLEUREAU, *Thèse*, Paris, 1954.

(Laboratoire de Chimie, École des Mines de Paris.)

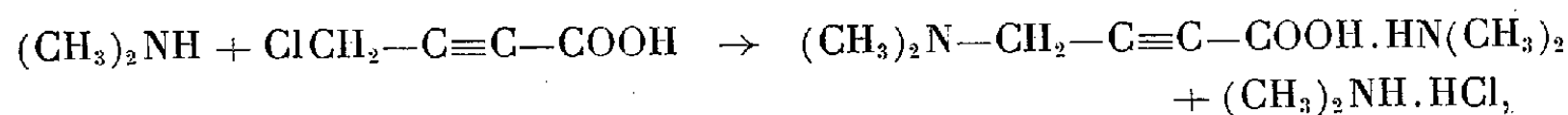
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des aminoacides à partir des acides halogénés correspondants.* Note (*) de M. MARTIN OLOMUCKI, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La synthèse d'aminoacides à partir des acides halogénés, comportant une nouvelle technique d'isolement du produit formé, et décrite précédemment dans un cas, a été étudiée sur quelques autres exemples dans la série saturée et acétylénique. Elle a pu être appliquée avantageusement même aux acides contenant un atome de chlore en position éloignée de la fonction carboxylique.

La préparation des aminoacides à partir des acides halogénés correspondants est une méthode déjà ancienne. Elle comporte toutefois une difficulté : la séparation de l'aminoacide et de l'halogénure d'ammonium formés simultanément. Différents moyens ont été proposés pour surmonter cet obstacle : recristallisations répétées dans divers solvants, isolement de l'aminoacide sous forme de chlorhydrate ou d'un dérivé peu soluble, purification par l'intermédiaire des aminoesters, etc.

Au cours de nos recherches antérieures concernant les aminoacides acétyléniques nous avons pu réaliser la synthèse du diméthylamino-butyne-2 oïque ⁽¹⁾ à partir de l'acide chlorobutyne-2 oïque ⁽²⁾. A cette occasion nous avons mis au point un mode opératoire qui est dans ses grandes lignes le suivant :

Après avoir laissé en contact pendant 24 h à la température ordinaire un mélange de chloroacide avec un excès de diméthylamine aqueuse



on soumet le milieu réactionnel à un traitement qui comporte trois étapes :

L'addition de baryte en excès, suivie de l'évaporation de la solution, provoque le départ de la diméthylamine.

L'addition d'acide sulfurique en excès, filtration et évaporation a pour effet d'éliminer l'acide chlorhydrique.

Enfin, le traitement des résidus, dissous dans l'eau, par le carbonate de baryum, enlève les ions SO_4^{--} .

Après filtration et évaporation du filtrat, l'aminoacide est recristallisé dans un solvant approprié.

Comme on le voit, cette technique est fort simple et ne fait appel qu'à des réactifs courants. Nous nous sommes donc demandés si elle ne pouvait pas présenter des avantages même en série saturée.

Nous avons commencé nos recherches par l'acide chloroacétique. Condensé avec la diméthylamine dans les conditions indiquées plus haut,

celui-ci a fourni, après le traitement que nous venons de décrire, le N,N-diméthylglycocolle, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ attendu, F 179° , avec un rendement de 69 %.

De façon analogue nous avons pu préparer à partir de l'acide β -chloropropionique, la N,N-diméthyl- β -alanine, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, avec un rendement de 54 % qui, en accord avec les indications bibliographiques ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, fond à 143° et donne un chlorhydrate de F $191-192^\circ$.

Nous nous sommes proposés ensuite d'appliquer la même méthode à la préparation d'un acide contenant une fonction amine primaire. Dans ce but nous avons fait agir sur l'acide chloroacétique un gros excès d'ammoniaque et traité le mélange de manière habituelle. Nous avons pu obtenir ainsi, avec un rendement de 45 %, le glycocolle, F 234° (décomp.).

L'essai suivant a eu pour objet la préparation d'un acide contenant un groupement aminé en position plus éloignée de la fonction carboxylique. Nous avons choisi comme matière première l'acide iodo-7 heptanoïque, $\text{I}(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$, que nous avons traité par la diméthylamine dans les conditions habituelles. Toutefois l'isolement de l'acide a été dans ce cas troublé par la formation d'iode au cours de la concentration du mélange réactionnel en présence d'acide sulfurique. L'acide attendu a été obtenu avec un rendement de 26 %; il fond à 43° , et donne un chlorhydrate de F 131° . Ces deux composés se sont montrés identiques, respectivement, au diméthylamino-7 heptanoïque, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ et à son chlorhydrate, que nous avons obtenu par une autre voie ⁽⁵⁾.

Nous nous sommes alors demandés s'il ne serait pas possible d'effectuer la même synthèse à partir de l'acide chloré correspondant. Nous avons donc fait agir la diméthylamine sur l'acide chloro-7 heptanoïque et, après le traitement habituel qui, ici, s'effectue normalement, nous avons obtenu l'acide diméthylamino-7 heptanoïque avec un rendement de 53 %.

Ainsi donc un chlore séparé par plusieurs groupements méthyléniques de la fonction carboxylique s'est montré assez mobile pour être remplacé par un reste aminé dans nos conditions de travail.

Ces résultats nous ont incités à essayer la préparation d'un acide à partir d'un acide acétylénique contenant un atome de chlore en position éloignée de la triple liaison. En effet, dans ce cas l'utilisation des acides iodés doit être encore moins indiquée que dans la série saturée.

Nous avons choisi comme exemple la synthèse du diméthylamino-8 octyne-2 oïque, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$, composé que nous avons déjà préparé par carbonatation du diméthylamino-1 heptyne-6 ⁽⁶⁾.

Dans ce but nous avons préparé par carbonatation du chloro-1 heptyne-6, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_5-\text{C}\equiv\text{CH}$, l'acide chloro-8 octyne-2 oïque, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$, $E_{0,5}$ 137° , n_D^{20} $1,4870$. Sur ce dernier nous avons fait agir la diméthylamine en solution aqueuse, à la température ordinaire. Après le traitement habituel nous avons obtenu l'acide diméthylamino-8 octyne-2 oïque attendu, F 191° , avec un rendement de 50 %.

En conclusion, la technique élaborée nous semble présenter un intérêt non seulement pour la synthèse des aminoacides acétyléniques, mais également pour celle des saturés.

Le fait que les acides chlorés se prêtent particulièrement bien à cette synthèse confirme cet intérêt surtout en ce qui concerne les aminoacides acétyléniques.

Ces recherches sont poursuivies.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(¹) M. OLOMUCKI et I. MARSZAK, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 315.

(²) M. OLOMUCKI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1877.

(³) T. L. GRESHAM et coll., Brevet américain n° 2.526.556, 1950; *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3168.

(⁴) H. T. CLARKE, H. B. GILLESPIE et S. Z. WEISSHAUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4571.

(⁵) Travail en cours de publication.

(⁶) I. MARSZAK et M. OLOMUCKI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 182.

(*Institut National de Recherche Chimique Appliquée.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Infrastructures des protéoplastes de la racine de Phajus wallichii (Orchidacées)*. Note (*) de M. **ROGER BUVAT**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Au cours de la différenciation, les proplastides de la racine de *Phajus wallichii* accumulent des réserves protéiques qui s'accroissent à même la substance fondamentale, sous forme de faisceaux d'aspect fibreux. Dans quelques plastides naissent aussi des structures finement tubulaires analogues aux structures « grillagées » décrites dans de futurs chloroplastes.

Au cours de la différenciation dans les racines de *Phajus wallichii*, notamment dans les assises corticales, les leucoplastes se distinguent précocement des mitochondries, non seulement par l'élaboration d'amidon, mais encore par l'accroissement considérable de leurs dimensions et par les formes qui, bien que flexueuses en majorité, montrent une tendance à l'aspect aciculé. W. Schimper ⁽¹⁾ avait montré, dès 1881, que leur naissance était due à la genèse d'un « cristalloïde » protéique. Guilliermond ⁽²⁾ insista plus tard sur la structure « cristalline », peu nette dans les préparations mitochondriales classiques, mais qui se reconnaît mieux lorsque, dans les racines exposées à la lumière, ces plastides verdissent. La chlorophylle se forme alors sur un substrat qui *entoure* la concrétion protéique, demeurée incolore. De plus, dans les organes aériens des mêmes plantes, les chloroplastes sont parfois distendus par des aiguilles protéiques d'aspect cristallin [Schimper ⁽¹⁾].

Le microscope électronique dévoile dans ces plastides des infrastructures qui expliquent les observations classiques précédentes.

Dans les cellules très méristématiques, les plastides ont un aspect homogène, à part les habituelles crêtes internes, courtes et peu nombreuses et les granulations lipidiques, mais cet état dure peu; les cellules jeunes, à vacuoles encore multiples, renferment déjà des protéoplastes caractérisés. Dans la substance fondamentale des jeunes plastides il apparaît d'abord une minuscule enclave très finement fibrillaire (*fig. 3, f*). L'enclave se trouve au contact même de cette substance fondamentale avec laquelle les extrémités des menues fibrilles semblent en continuité (*fig. 1*). Ces aspects donnent l'impression d'une concrétion filamenteuse dont les fibres se nourrissent et s'allongent aux dépens de la substance plus ou moins granuleuse, qui constitue le corps même du plaste. En outre, le faisceau qui se forme ainsi s'épaissit en s'augmentant de nouvelles fibres et ne tarde pas à occuper l'essentiel du volume du protéoplaste (*fig. 1*). Les grains d'amidon, lorsqu'ils existent, naissent dans des vésicules apparues en dehors de ces structures fibreuses (*fig. 3 et 5, a*).

Dans un protéoplaste bien développé, l'accumulation protéique est constituée de plusieurs faisceaux fibreux, plus ou moins strictement parallèles (*fig. 2, 3 et 9, f*). Dans chaque faisceau, les fibrilles sont étroi-

tement accolées. Les meilleures images les montrent finement granuleuses et il n'est pas rare de voir que les granules élémentaires des fibres jointives s'alignent en *plans transversaux*, ce qui produit un effet de *striation transversale* dans le faisceau (*fig. 6*).

Dans les protéoplastes des cellules très âgées, les faisceaux fibreux se trouvent séparés par une substance claire aux électrons, et semblent se résorber, comme en s'effilochant, dans cette substance (*fig. 4*). Les superpositions de faisceaux non parallèles fournissent fréquemment alors des images simulant des dispositions cristallines. Si ces « grillages » ne doivent pas nous tromper, il n'en reste pas moins que les particules élémentaires qui s'agencent en fibrilles, et les fibrilles elles-mêmes, ont probablement entre elles des rapports géométriques assez ressemblants à ceux qui se trouvent dans des cristaux macromoléculaires (*fig. 2 et 6*).

En dehors de ces enclaves, les protéoplastes de *Phajus* renferment de nombreuses infrastructures membraneuses. Les unes sont, sans ambiguïté, des crêtes internes plus ou moins abondantes, sinueuses, entourant notamment les vésicules amylofères et formant quelquefois une collerette de petites ampoules.

Mais, *de manière inconstante*, quelques leucoplastes, déjà bien développés, contiennent un nodule finement structuré qui est évidemment l'homologue des inclusions, dites « cristallines » ou « grillagées », observées dans des plastes en cours de verdissement par Leyon ⁽³⁾ et par Heitz ⁽⁴⁾ (*fig. 5, c*). Il est probable que ces corpuscules représentent également les « centroplastés » décrits par P. Dangeard ⁽⁵⁾ et par J. Eymé ⁽⁶⁾ d'après l'examen en microscopie photonique. Nous avons reconnu, comme ce dernier auteur, qu'ils n'existent pas dans les proplastés, mais naissent au cours de la différenciation. Heitz et Leyon considèrent que ces enclaves élaborent les grana lors de la différenciation des chloroplastes. Il est notable ici que ces corps se trouvent dans des plastes de racines qui ne verdissent pas normalement, mais qui sont connus pour la facilité avec laquelle ils verdissent lorsque ces racines sont exposées artificiellement à la lumière.

Dans l'état actuel de nos observations, nous pouvons seulement préciser que l'infrastructure de ces enclaves est composée, non de granules d'agencement cristallin, mais de fins tubules sinueux, comportant des anastomoses; ces tubules sont serrés, et de ce fait grossièrement parallèles (*fig. 7 et 9*). Il semble, en outre, que ces tubules soient disposés dans des plans parallèles et superposés (*fig. 8*). Leur paroi est relativement épaisse, comme la double paroi du plaste lui-même, et présente un aspect granuleux.

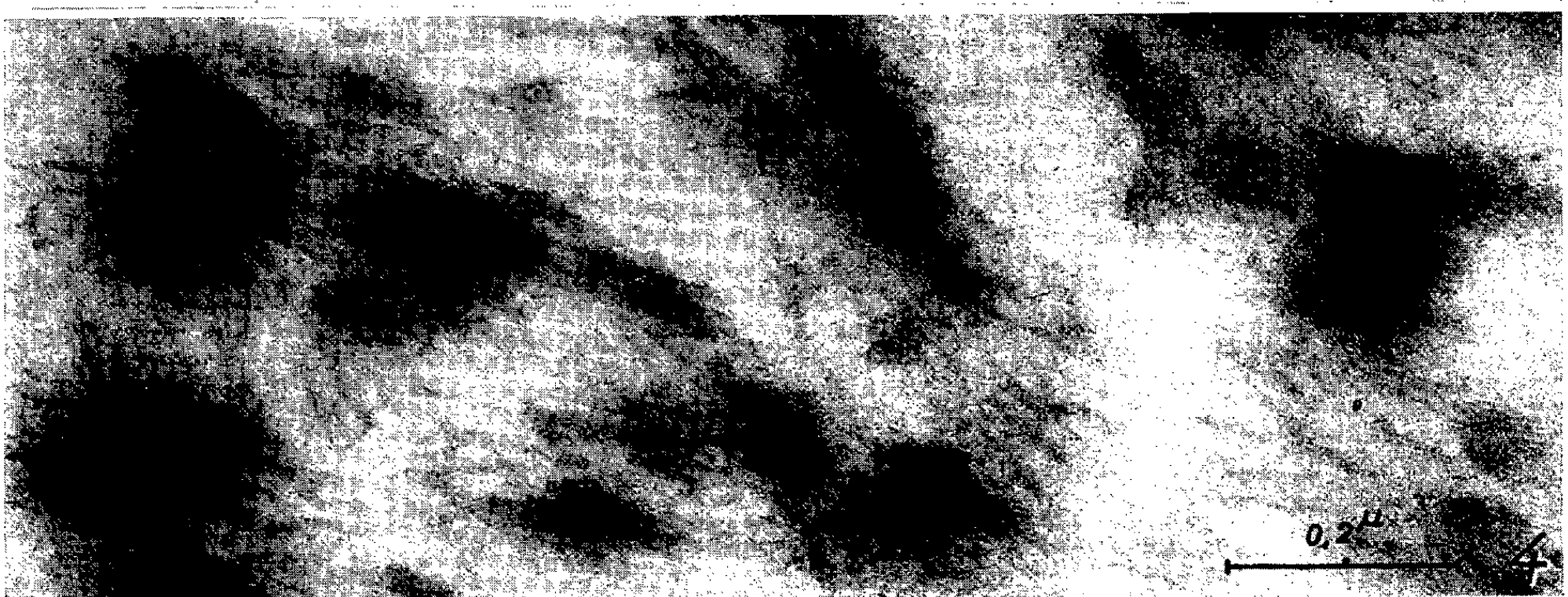
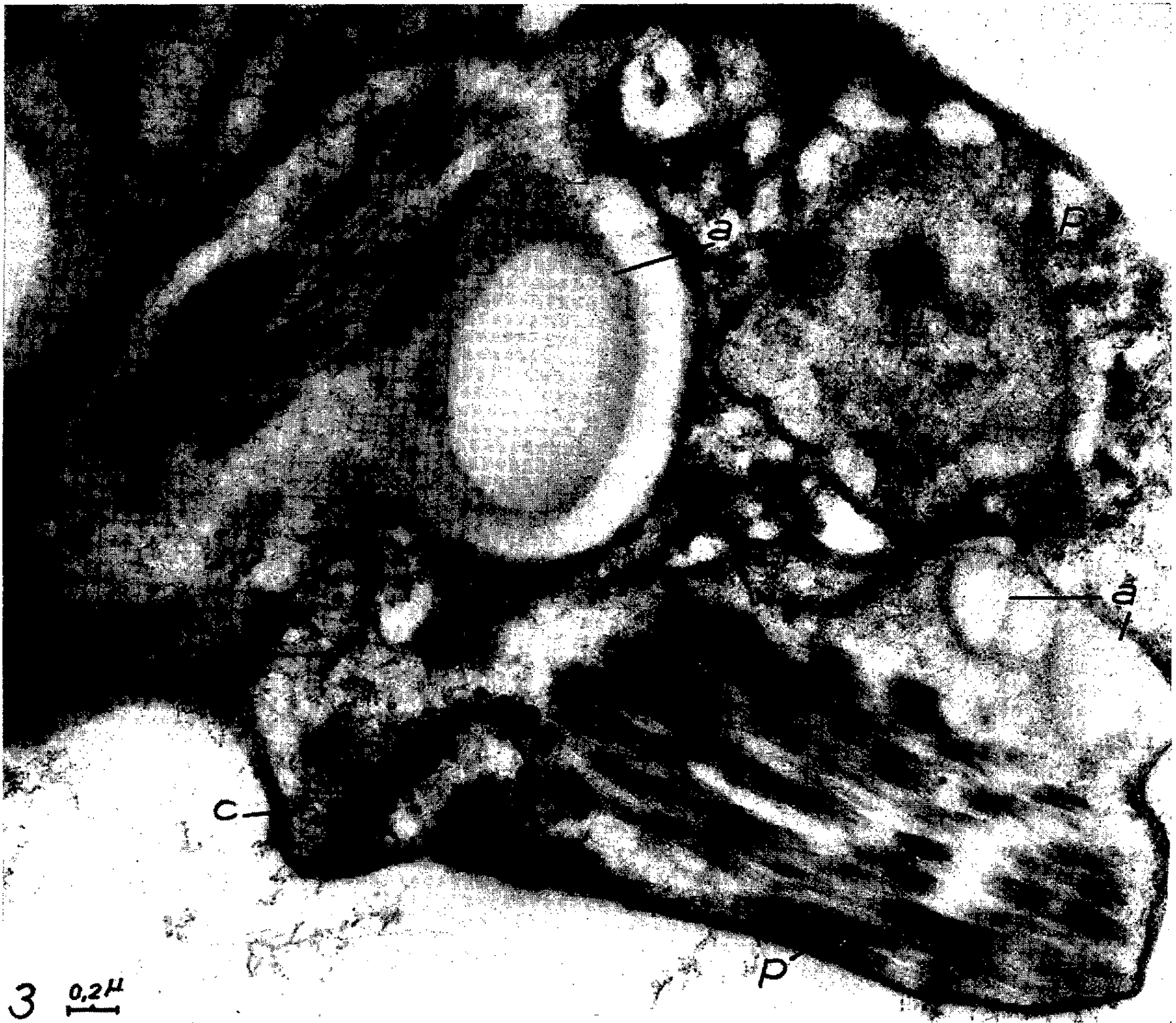
Des recherches expérimentales sont nécessaires pour reconnaître l'origine et le rôle de ces structures.

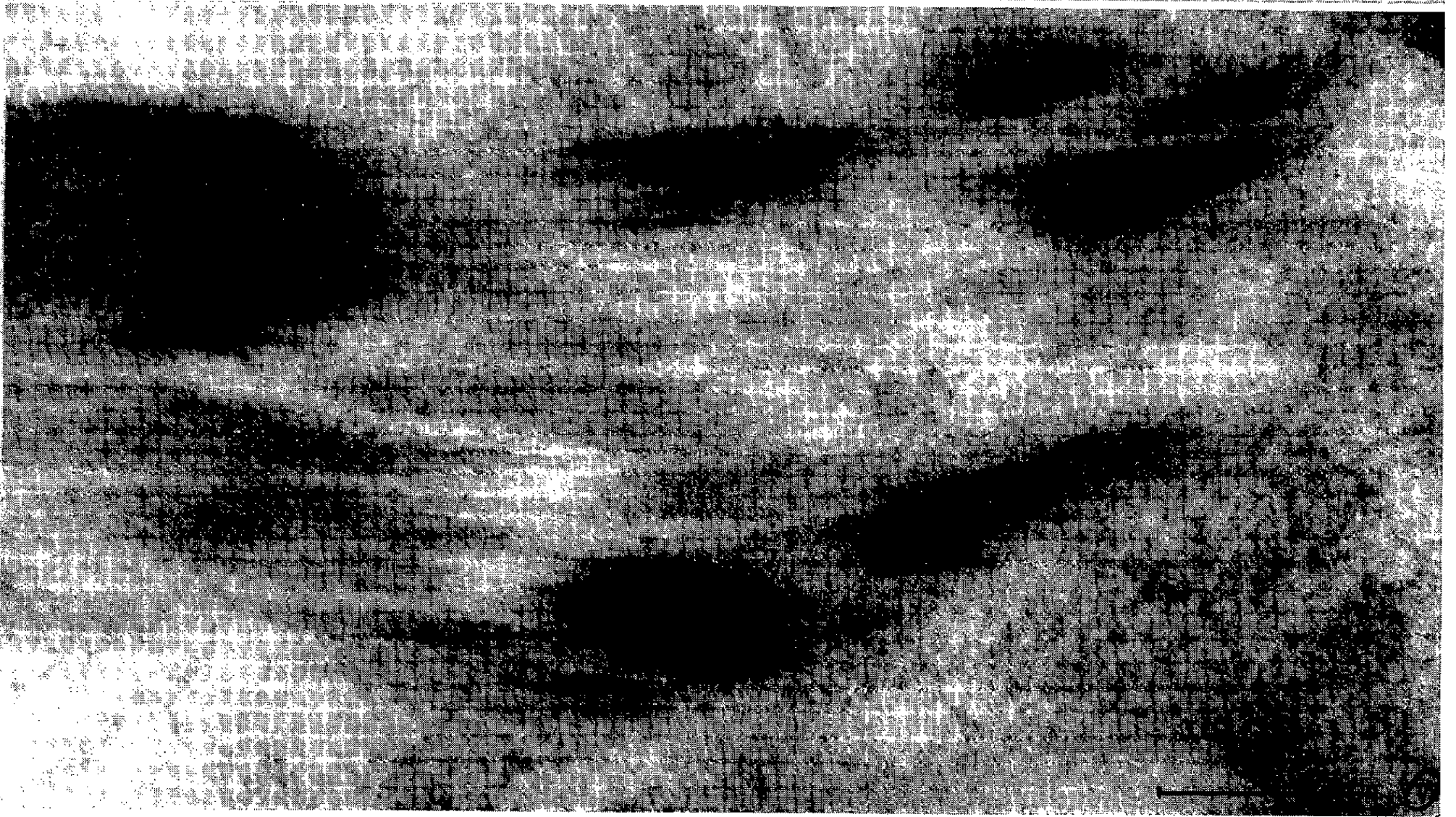
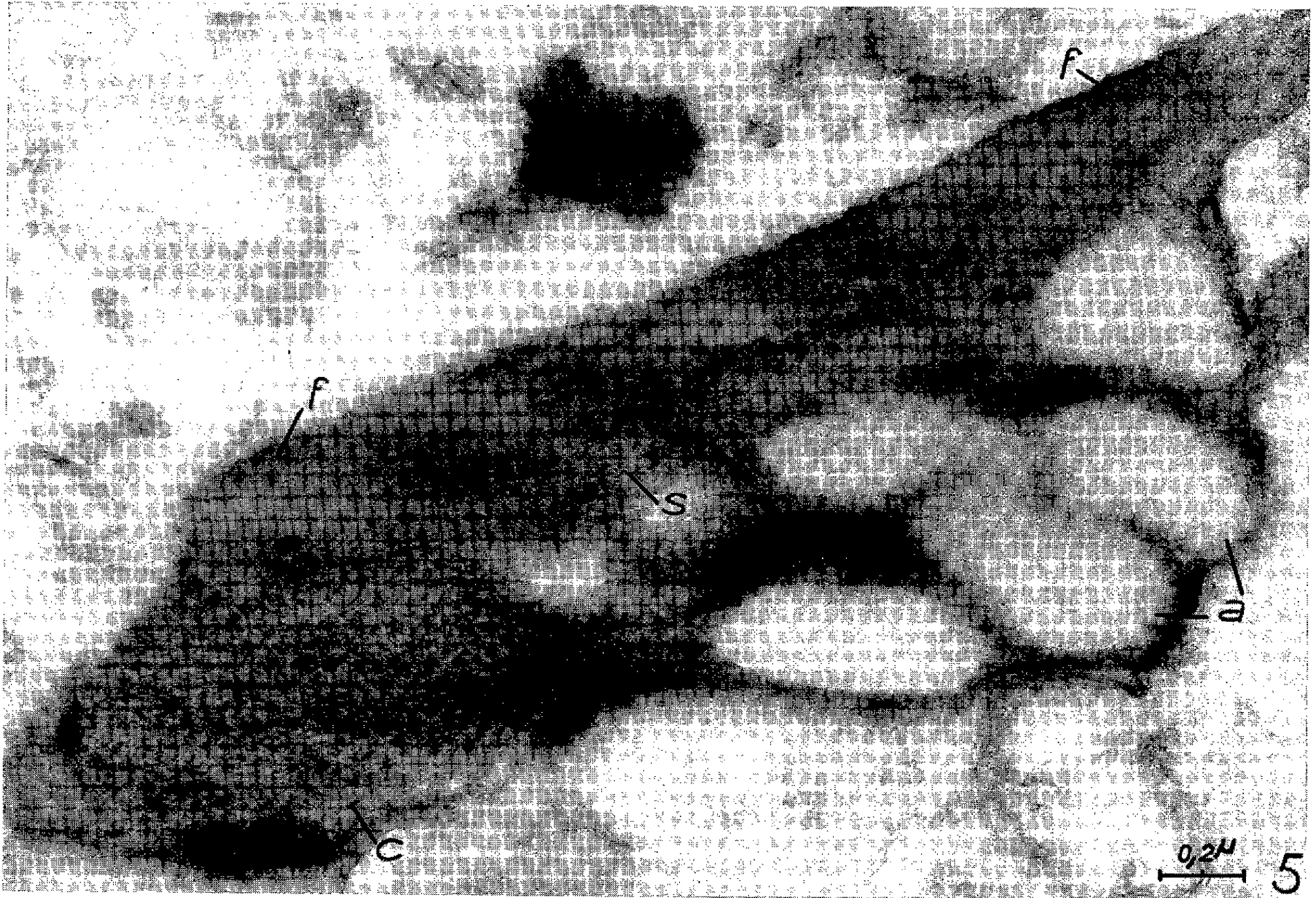
EXPLICATION DES FIGURES.

Matériel : racines de *Phajus wallichii* (Orchidacées).

Fig. 1. — Section longitudinale d'un protéoplaste montrant l'enclave protéique fibreuse qui passe graduellement vers le bas à la substance fondamentale. La superposition de









fibrilles non parallèles provoque, vers le haut, des simulacres de structures cristallines ($G \times 102\ 000$).

Fig. 2. — Section transversale d'un protéoplaste analogue montrant l'association des fibrilles protéiques en plusieurs faisceaux (f, f), à même la substance fondamentale ($G \times 78\ 000$).

Fig. 3. — Aire cytoplasmique renfermant trois protéoplastes (p, p, p) encore jeunes, dont deux amylières (a). Le plaste inférieur montre des infrastructures finement vésiculeuses (c) début de formation du « centroplaste ». En f : aspect des élaborations protéiques fibreuses à leur début ($G \times 33\ 500$).

Fig. 4. — Aspect « effiloché » des faisceaux protéiques fibreux, dans un plaste âgé où ces formations régressent ($G \times 102\ 000$).

Fig. 5. — Section montrant les diverses structures réunies dans un même protéoplaste. f, f : faisceau fibreux aciculé; s : substance fondamentale renfermant de très petites vésicules; c : « centroplaste » avec une multitude de vésicules plus ou moins anastomosées en tubules noduleux irréguliers; a : vésicules où s'élabore l'amidon ($G \times 52\ 500$).

Fig. 6. — Section longitudinale de fibrilles protéiques dévoilant une structure périodique et des associations ordonnées qui déterminent un aspect de striation transversale ($G \times 102\ 000$).

Fig. 7. — Coupe sensiblement longitudinale dans un « centroplaste » : les membranes sont agencées en tubules irréguliers mais grossièrement parallèles. A gauche, vésicule amylière. Les granules noirs sont vraisemblablement lipidiques ($G \times 78\ 000$).

Fig. 8. — Autre section de « centroplaste », dans une orientation presque transversale qui décèle l'association des tubules précédents en plans parallèles ($G \times 52\ 500$).

Fig. 9. — Section transversale d'un protéoplaste montrant à la fois le centroplaste et le faisceau protéique fibreux ($G \times 52\ 500$).

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(¹) *Jahrb. f. wiss. Bot.*, 16, 1885, p. 66-73.

(²) *Traité de Cytologie*, p. 557 et 566, Le François, Paris, 1933.

(³) *Exp. Cell Res.*, 7, 1954, p. 277-280.

(⁴) *Ibid.*, p. 606-608.

(⁵) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2980.

(⁶) *Le Botaniste*, 42, 1958, p. 191-216.

(Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le potassium et le magnésium dans les limbes du Maïs*. Note (*) de M. JEAN CALMÈS, présentée par M. Raoul Combes.

Dans le Maïs, le potassium et le magnésium sont à la fois antagonistes et complémentaires; ils sont les principaux artisans de l'équilibre ionique de la plante et leur quantité totale varie assez exactement dans la mesure où varie le poids sec.

Sur un ensemble de pieds de Maïs hybride déjà décrit ⁽¹⁾, nous retiendrons seulement les dosages qui ont été faits juste avant la sortie de l'épi mâle, alors que le poids frais atteignait environ 300 g.

Les limbes ont été groupés deux par deux et les taux sont donnés en milliéquivalents pour 100 g de poids frais.

	Limbes				
	du bas.	du milieu.			du haut.
Potassium (méquiv) :					
Pied normal I.....	9,70	9,27	10,90	13,03	13,13
» » II.....	12,80	10,63	12,93	11,30	10,05
» carencé en potassium.....	8,73	5,97	7,56	9,51	10,32
» » azote.....	13,50	14,08	14,65	14,75	14,54
» » phosphore.....	18,70	23,23	20,00	19,15	17,60
Magnésium (méquiv) :					
Pied normal I.....	9,10	8,73	7,97	6,23	3,23
» » II.....	4,30	6,37	4,93	6,80	7,27
» carencé en potassium.....	7,70	10,75	10,58	8,33	4,34
» » azote.....	1,94	2,87	2,68	2,46	2,18
» » phosphore.....	3,35	2,33	2,29	2,22	2,94
Phosphore (méquiv) :					
Pieds normaux.....	8,27	7,52	7,42	7,88	7,70
» carencé en potassium.....	8,17	6,92	7,40	7,78	7,92
» » azote.....	4,72	5,38	5,57	5,80	5,59
» » phosphore.....	5,65	5,27	5,26	5,73	6,42

Un antagonisme apparaît nettement entre potassium et magnésium, d'abord dans les pieds convenablement approvisionnés en engrais : deux pieds cultivés côte à côte (I et II) se sont trouvés présenter des taux de magnésium et de potassium très différents. Si, dans un pied, le taux de potassium est élevé, celui du magnésium est faible et *vice versa*, si le taux de magnésium est élevé celui du potassium est faible. Ce phénomène peut même se produire à l'intérieur d'un pied bien pourvu en engrais : un limbe est parfois riche en potassium et pauvre en magnésium tandis que le limbe voisin sera plus pauvre en potassium et plus riche en magnésium.

Dans les pieds carencés, les variations individuelles entre pieds cultivés côte à côte sont très réduites. Toutefois, l'antagonisme entre le potassium

et le magnésium subsiste : les pieds carencés en azote ou en phosphore présentent des taux élevés pour le potassium et des taux très faibles pour le magnésium; au contraire, les pieds carencés en potassium ont, pour un taux de potassium faible, un taux de magnésium élevé.

Tous ces faits semblent indiquer un antagonisme entre le potassium et

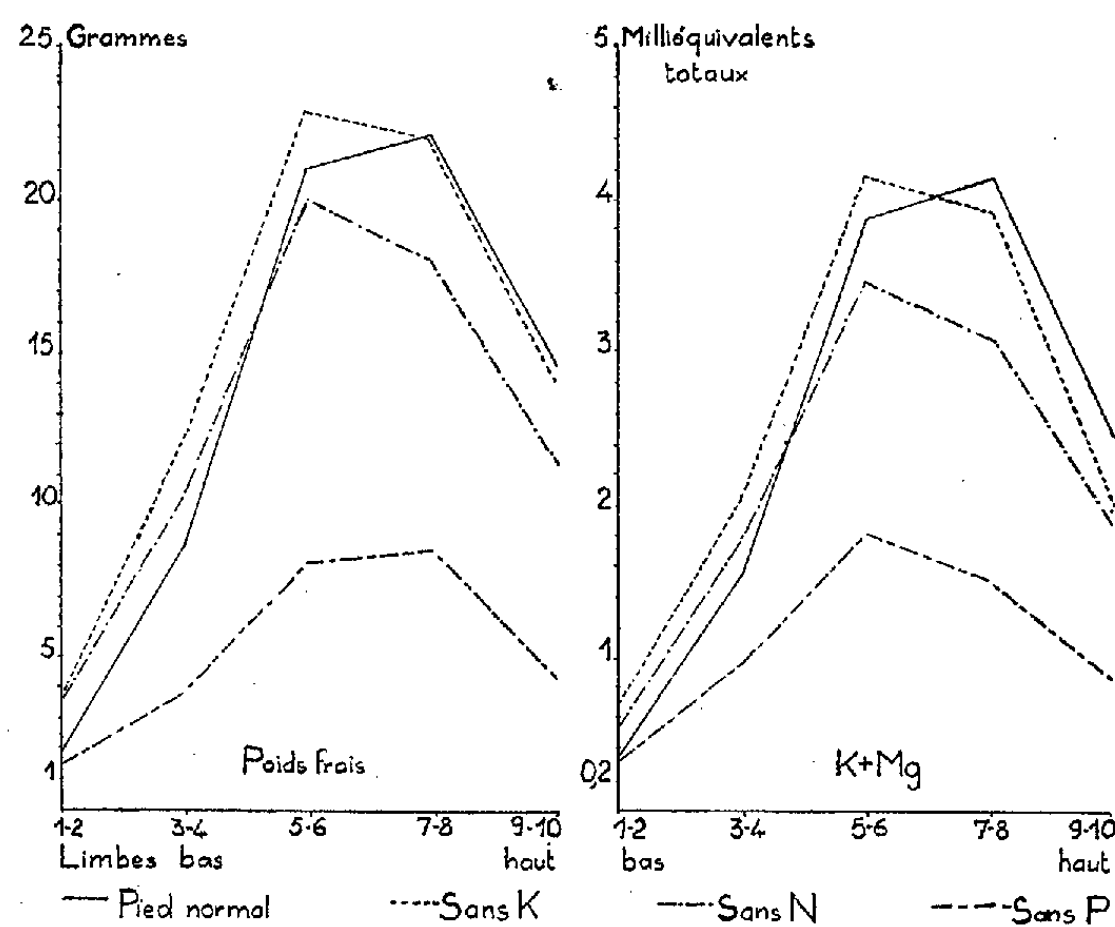


Fig. 1.

Fig. 2.

le magnésium; mais ne vaudrait-il pas mieux parler de complémentarité? Additionnons dans les limbes les taux en milliéquivalents du potassium et du magnésium.

	Limbes				
	du bas.	du milieu.			du haut.
Pied normal I.....	18,80	18,00	18,87	19,26	16,33
» » II.....	17,10	17,00	17,90	18,10	17,32
» carencé en potassium.....	16,33	16,72	18,14	17,84	14,66
» » azote.....	15,44	16,95	17,33	17,21	16,72
» » phosphore.....	22,05	25,56	22,29	21,37	20,54

D'après ces données, il semble que le potassium et le magnésium puissent, jusqu'à un certain point, se remplacer l'un l'autre : le pied carencé en potassium nous en fournit un exemple typique. Le magnésium paraît migrer plus lentement que le potassium, aussi un léger déficit se fait-il sentir dans les limbes du haut du pied; le fait est visible surtout sur les graphiques indiquant les quantités totales de potassium et de magnésium contenues dans les limbes.

Peut-être le potassium et le magnésium assurent-ils en majeure partie l'équilibre ionique des liquides contenus dans les limbes; ce qui expliquerait que la quantité totale de potassium et de magnésium soit sensiblement constante. Le fait que la somme potassium + magnésium est plus élevée

quand le phosphore manque proviendrait de ce que dans ce cas, les synthèses végétales se font plus difficilement parmi les anions plus nombreux (les nitrates par exemple). Inversement, dans les pieds carencés en azote, le total potassium + magnésium est un peu plus faible, par suite sans doute d'un déficit en anions.

Au lieu d'une augmentation très nette ces taux sont sensiblement constants dans toute la longueur du limbe, surtout pour le potassium, car les taux de magnésium croissent légèrement. Serait-ce l'indice que le potassium et le magnésium ne contribuent guère qu'à l'équilibre ionique ?

Complémentaires l'un de l'autre, le potassium et le magnésium ne sont-ils pas en relation avec la croissance ? Calculons les quantités totales de potassium et de magnésium contenues dans les divers limbes du pied groupés deux par deux. Comparons ce tableau avec celui des poids frais en grammes de ces mêmes limbes. Deux graphiques permettent de mieux comparer les résultats : les divers limbes, en commençant par ceux du bas sont portés en abscisse et les quantités totales en ordonnées.

	Limbes				
	du bas.	du milieu.			du haut.
K + Mg :					
Pied normal	0,355	1,535	3,873	4,142	2,470
» carencé en potassium.....	0,706	2,064	4,155	3,919	2,039
» » azote.....	0,547	1,778	3,467	3,104	1,899
» » phosphore.....	0,326	0,983	1,817	1,507	0,874
Poids frais :					
Pied normal.....	1,95	8,75	21,00	22,10	14,70
» carencé en potassium.....	3,72	12,31	22,90	22,00	14,10
» » azote.....	3,65	10,50	20,00	18,00	11,40
» » phosphore.....	1,48	3,86	8,15	8,43	4,34

La ressemblance entre ces deux groupes de courbes est frappante. Le graphique de la quantité totale de potassium et de magnésium est pratiquement superposable à celui du poids frais des limbes. La quantité totale de ces ions dépendrait du poids de la plante : elle absorberait au fur et à mesure de ses besoins ces deux cations qui assurent son équilibre ionique.

(*) Séance du 15 juin 1959.
(1) Toutes ces analyses ont été faites sur les mêmes cultures que celles de la Note précédente (*Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3473); ces culture sont été faites à la Station agromique de l'Office National Industriel de l'Azote par MM. L. Soubiès et R. Gadet.

(Laboratoire de Physiologie végétale
de l'Institut Catholique de Toulouse.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'alimentation en fer des tissus végétaux en culture.* Note (*) de M. **RENÉ HELLER** et M^{lle} **MONIQUE RICHEL**, présentée par M. Raoul Combes.

Les tissus végétaux en culture excrètent dans la solution nutritive un produit qui maintient le fer en solution. Ainsi s'explique que leur alimentation puisse être assurée par un seul apport initial de sel ferrique à pH 6, sans crainte de précipitation.

L'alimentation en fer des plantes cultivées sur milieu artificiel est toujours délicate : aux pH usuels, proches de la neutralité, le fer précipite sous forme d'hydrate ferrique. Il faut donc soit procéder à des réajustements périodiques de la teneur en fer du milieu, soit ajouter un chélateur qui empêche la précipitation. Les mêmes difficultés se rencontrent en culture des racines et Street et ses collaborateurs ont montré que des carences en fer peuvent se produire dès que le pH initial excède 5,2 ⁽¹⁾.

En culture des tissus au contraire, bien que le pH habituellement adopté soit de l'ordre de 6,0, un seul apport initial de sel ferrique (par exemple de chlorure à la concentration de 10^{-6} g/ml) est suffisant pour éviter la carence au cours d'une culture qui excède souvent deux mois ⁽²⁾.

Au cours de recherches concernant l'action d'un chélateur, l'acide éthylène-diamine-tétracétique, sur le développement des tissus isolés et sur leur alimentation en fer ⁽³⁾, il était apparu que souvent les solutions nutritives des cultures présentaient une teneur en fer supérieure à celles de milieux témoins identiques, mais sans culture, comme si la présence d'une colonie tissulaire aidait au maintien du fer en solution.

Pour vérifier cette hypothèse deux séries d'expériences furent réalisées à l'aide de tissus de Carotte cultivés sur un milieu liquide ⁽⁴⁾ dont le pH initial avait été ajusté à 6,0.

1. Du fer radioactif ^{59}Fe avait été ajouté aux milieux, ce qui permettait de suivre l'évolution de leur teneur en fer (valeur initiale : 10^{-6} g/ml de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Deux lots furent constitués, l'un recevant des cultures de tissus, et l'autre servant de témoin. Les résultats obtenus figurent ci-dessous (moyenne sur six valeurs, en pour-cent de la valeur initiale).

Temps...	0	3 h.	1 j.	8 j.	35 j.
Milieu témoin.....	100	91	63	29	20
Milieu avec culture.....	100	92	87	32	74
Différence.....		— 1	— 24	— 3	— 54

Ainsi, il se confirme que la présence d'une colonie tissulaire retarde la précipitation des ions ferriques du milieu.

Or le pH de ce dernier n'avait pas pratiquement varié; il ne pouvait donc s'agir d'une acidification.

2. Pour préciser si la colonie tissulaire agissait par l'émission d'un produit dans la solution nutritive sous-jacente, ou par un autre mécanisme, nous avons comparé, toujours à l'aide de ^{59}Fe , le maintien du fer en solution : 1° dans un milieu ayant préalablement servi pendant deux mois à l'alimentation de colonies tissulaires et donc altéré par elles; 2° dans des milieux témoins. Les pH étaient voisins de 6,0; la dose de fer ajoutée (fer marqué) et dont on suivait l'évolution, était $2 \cdot 10^{-7}$ g/ml.

Comme une certaine hésitation pouvait se manifester sur la composition des témoins, car il pouvait être opportun de tenir compte de l'épuisement des substances nutritives dans les milieux de culture (épuisement de

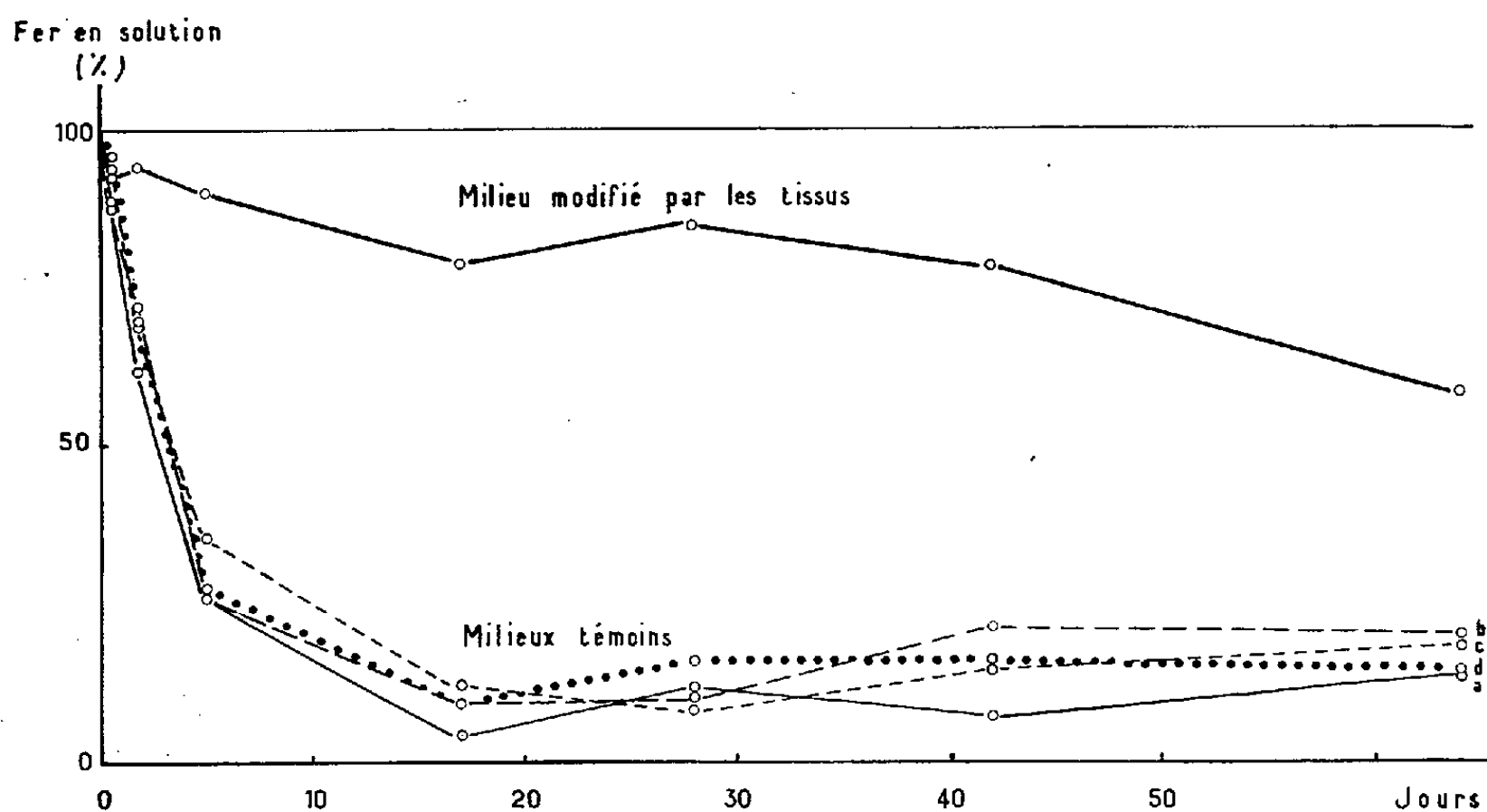


Fig. 1. — Influence des tissus végétaux cultivés *in vitro* sur le maintien du fer en solution dans les milieux nutritifs.

Alors que le fer précipite rapidement dans les milieux témoins, il reste longtemps en solution dans les milieux qui ont servi à la culture de tissus.

l'ordre de 50 %), nous avons simultanément réalisé quatre types de témoins (fig. 1) : le milieu *a* était tout simplement le milieu initial (teneur en fer : $2 \cdot 10^{-7}$ g/ml), le milieu *b* avait la même composition que *a*, mais à demi-concentration; les milieux *c* et *d* avaient respectivement la formule des milieux *a* et *b* mais sans fer initial.

Les courbes obtenues (fig. 1) indiquent nettement que, si dans les témoins une proportion importante de fer a précipité, au contraire, dans les milieux de culture altérés par les colonies, le fer s'est maintenu en solution.

Il conviendra de déterminer quelle est la nature de l'excrétion responsable de ce maintien et de préciser si ce produit agit, comme il est probable, en tant que chélateur du fer ou d'une autre manière. Mais, d'ores et déjà,

se trouve expliquée la différence de comportement des tissus et des racines isolés : si les dernières seules exigent le renouvellement ou la chélation du fer des milieux de culture, c'est que les tissus assurent eux-mêmes le maintien du fer en solution.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(¹) H. E. STREET, *Biol. Rev.*, 32, 1957, p. 117.

(²) R. HELLER, *Ann. Sc. Nat., Bot.*, 11^e série, 14, 1953, 223 p.

(³) R. HELLER, *C. R. Soc. Franç. Physiol. vég.*, 5, 1959 (sous presse).

(⁴) R. HELLER, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 335.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Acide gibberellique et destruction auxinique in vitro*. Note (*) de MM. **PAUL-ÉMILE PILET** et **GÉRALD COLLET**, présentée par M. Raoul Combes.

L'acide gibberellique qui active la croissance tout en provoquant une augmentation de la teneur en auxines endogènes, inhibe l'activité auxines-oxydasique. L'acide 3-hydroxy-4-méthoxy-cinnamique freine également la destruction *in vitro* des auxines. Le rôle joué par cette dernière substance comme agent intermédiaire entre l'acide gibberellique, les auxines-oxydases et les auxines est discuté.

On sait que l'acide gibberellique (AGB) est un fort activateur de la croissance des tissus végétaux et n'agit que sur les cellules en voie d'élongation ⁽¹⁾. Pour expliquer le mode d'action de cette substance, Brian et Hemming ⁽²⁾ supposent que l'AGB réduit l'efficacité d'un système d'inhibiteurs naturels qui limiteraient la croissance.

Il est généralement admis, aujourd'hui, que l'intervention de l'AGB est liée au métabolisme des auxines et l'on a montré que l'AGB n'est actif qu'en présence d'acide β -indolyl-acétique (ABIA) ⁽³⁾ et qu'il assure un net accroissement de la teneur en auxines endogènes ⁽⁴⁾. On a expliqué cette « hyperauxinie » provoquée par l'AGB de deux façons différentes :

1° L'AGB active la formation, à partir du DL-tryptophane, d'auxines actives ⁽⁵⁾;

2° L'AGB ralentit la dégradation des auxines ⁽⁶⁾; ce fait a d'ailleurs été contesté dans un travail isolé ⁽⁷⁾.

Ainsi, l'AGB, en agissant tout à la fois sur la biosynthèse (accélération) et sur la bioinactivation (inhibition) de l'ABIA, provoquerait un accroissement de la teneur en auxines et stimulerait par conséquent la croissance.

Comment concevoir l'action *in vivo* de l'AGB sur l'activité auxines-oxydasique ? Galston ⁽⁸⁾ suppose que l'AGB entraînerait l'apparition (ou l'augmentation) d'un facteur intermédiaire, de nature phénolique, qui freinerait la destruction enzymatique de l'ABIA. Or, dans les tissus d'ananas traités par l'AGB, il a été précisément découvert ⁽⁹⁾ un composé qui pourrait jouer le rôle d'agent intermédiaire; il s'agit de l'acide 3-méthoxy-4-hydroxy-cinnamique (Ac.3M.4H.C). Encore était-il nécessaire de savoir si cette substance se comporterait bien en inhibiteur des auxines-oxydases. C'est précisément le but de ce travail.

A 10 ml d'extrait enzymatique préparé selon notre technique habituelle ⁽¹⁰⁾ à partir de sections de racines du *Lens* (18 mm) cultivées en boîte de Petri (obscurité, temp. 22° C) et comprenant I la coiffe (0-0,5 mm) ou II le méristème (0,5-3,0 mm). On ajoute au temps 0, 10 ml d'AGB, d'Ac. 3 M.4 H.C ou de solution tampon (KH₂PO₄-Na₂HPO₄; pH 6,1). Ces 20 ml sont mis à incuber (agitation, 22° C, obscurité) et après 60 mn, on en prélève 4 ml auxquels on ajoute 2 ml de solution tampon (pH 6,1) et 2 ml d'ABIA (50 µg/ml). Après une nouvelle incubation de 60 mn, on retire 2 ml de la solution précédente qu'on mélange à 8 ml de réactif (Salkowski modifié). On évalue à l'électrophotocolorimètre Klett-Summerson (535 mµ ± 35) la quantité d'ABIA détruit ⁽¹⁰⁾.

Activité auxines-oxydasique d'extraits de fragments de racines du Lens (18 mm).

A : μg d'ABIA détruits/60 mn/100 mg poids frais.

$$\% = 100 \times \frac{\text{TR} - \text{TE}}{\text{TE}}.$$

Lots.	Concentration (M).	Sections			
		I. 0-0,5 mm		II. 0,5-3 mm	
		A.	%.	A.	%.
Témoins.....	—	75	0	21	0
+ AGB.....	$5 \cdot 10^{-3}$	57	—24	18	—14
+ Ac. 3M.4H.C.....	$1 \cdot 10^{-6}$	68	—9	17	—19
	$1 \cdot 10^{-5}$	52	—30	17	—19
	$1 \cdot 10^{-4}$	31	—59	15	—29
+ AGB.....	$5 \cdot 10^{-3}$	29	—61	13	—38
+ Ac. 3M.4H.C.....	$1 \cdot 10^{-4}$				

Les résultats obtenus qui figurent dans le tableau, permettent les conclusions suivantes :

1. L'AGB ralentit la destruction enzymatique de l'ABIA, ce qui confirme nos précédentes observations.

2. L'Ac.3M.4H.C diminue également l'activité auxines-oxydasique et ceci d'autant plus fortement que sa concentration est plus élevée.

3. Cette inhibition est plus grande lorsque l'extrait enzymatique est plus actif initialement.

4. L'application simultanée de ces deux substances freine l'inactivation de l'ABIA mais l'effet est tout au plus additif.

Ainsi le rôle d'inhibiteur de l'activité auxines-oxydasique, joué par l'AGB, est confirmé. L'action de l'Ac.3M.4H.C est comparable; ce fait complète l'hypothèse présentée par Galston et Warburg, mais n'exclut pas l'action directe exercée par l'AGB sur la destruction *in vitro* et *in vivo* de l'ABIA [voir Pilet et Wurgler ⁽⁶⁾].

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) B. B. STOWE et T. YAMAKI, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 8, 1957, p. 181; F. H. STODOLA, *Source book on gibberellin*, 1828-1957, *Agricult. Res. Serv. U. S. Dept. Agr.*, 1958; P. W. BRIAN, *Biol. Rev.*, 34, 1959, p. 37.

(2) P. W. BRIAN et H. G. HEMMING, *Ann. Bot.*, (nouv. série), 22, 1958, p. 1.

(3) G. KUSE, *Bot. Mag.*, Tokyo, 71, 1958, p. 151; P. E. PILET et G. COLLET, *Bull. Soc. bot. suisse*, 69, 1959, p. 47.

(4) J. P. NITSCH, *Proc. Amer. Soc. hort. Sc.*, 70, 1957, p. 512.

(5) T. HAYASHI et Y. MURAKAMI, *J. Agr. Chem. Soc.*, Japan, 27, 1953, p. 675.

(6) P. E. PILET, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1327; R. E. STUTZ et R. WATANABE, *Argonne Natl. Lab. Biol. and Med. Res., Div. Semiannual Rep.*, 1957, p. 107; P. E. PILET et W. WURGLER, *Bull. Soc. bot. suisse*, 68, 1958, p. 54.

(7) J. KATO et M. KATSUMI, *Naturwiss.*, 45, 1958, p. 344.

(8) A. W. GALSTON, in *Photoperiodism and related phenomena in plants and animals*, *Intern. Symp. Gatlinburg, Tenn.*, 1958; A. W. GALSTON et H. WARBURG, *Plant Physiol.*, 34, 1959, p. 16.

(9) W. A. GORTNER, M. J. KENT et G. K. SUTHERLAND, *Nature*, 181, 1958, p. 630.

(10) P. E. PILET, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'inhibition de croissance des sections de coléoptiles d'avoine, en présence d'isosulfocyanate d'allyle.* Note (*) de MM. CAMILLE IZARD et CHARILAOS PAPAIOANNOU, transmise par M. Pierre Dangeard.

L'isosulfocyanate d'allyle (essence de moutarde) est un inhibiteur de croissance dont l'action s'accroît avec de la concentration du milieu en hétéroauxine. Il exerce des effets additifs à ceux du fluorure de sodium et, en outre, il est probable qu'il agit sur plusieurs points du métabolisme en particulier, sur certaines réactions où le glutathion se trouve engagé.

L'isosulfocyanate d'allyle, déterminant sous certaines conditions, l'apparition de mutations ainsi qu'un ralentissement de la croissance des racines d'*Allium cepa* ⁽¹⁾, ⁽²⁾, nous avons étudié son action sur le test auxinique des sections de coléoptiles d'avoine, suivant le protocole classique : chambre conditionnée, sections de 5 mm, tampon phosphate pH 5 à 1 % de saccharose, Tween 80 à 1 ‰, avec ou sans acide indol- β -acétique (AIA).

Aux concentrations supérieures à 10^{-6} M et en l'absence d'AIA, l'isosulfocyanate d'allyle provoque une forte inhibition comme le montre le tableau suivant :

Isosulfocyanate d'allyle (mol)...	0.	10^{-10} .	10^{-9} .	10^{-8} .	10^{-7} .	10^{-6} .	$2 \cdot 10^{-5}$.	$5 \cdot 10^{-5}$.	$7 \cdot 10^{-5}$.	$8 \cdot 10^{-5}$.	10^{-4} .
Élongation en % de l'élongation du témoin 100.	100	102	97	96	95	95	74	60	52	51	45

L'interaction de l'inhibiteur avec l'acide indol- β -acétique a été mise en évidence en soumettant des séries de coléoptiles à l'action de mélanges des deux substances à diverses concentrations. Le schéma ci-après indique les résultats obtenus dans une expérience avec 16 combinaisons :

Élongation exprimée en % de l'élongation du Témoin 100.

Isosulfocyanate.	AIA (γ/l).....	0.	50.	100.	1 000.
0.....		100	200	268,6	400
$2 \cdot 10^{-5}$ M.....		74,3	185,7	245,7	371,4
5 »		60	134,3	168,6	188,6
8 »		51,4	97,1	128,6	134,3

L'analyse de la variance des résultats ci-dessus a montré que la différence entre deux traitements était significative lorsqu'elle dépassait 28,3; cette valeur correspondant à une différence de 0,25 mm (seuil de 5 %). Des observations précédentes, il apparaît que l'action inhibitrice de l'isosulfocyanate d'allyle, s'exerce entre 2 et $8 \cdot 10^{-5}$ M, aussi bien en l'absence qu'en présence d'acide indol- β -acétique. De plus, pour une concentration

donnée, l'action de l'inhibiteur augmente avec la quantité d'hétéroauxine du milieu. Cependant, cette interdépendance n'est probablement pas d'ordre compétitif comme l'a montré l'étude des courbes cinétiques obtenues par la méthode de Mc Rae et Bonner ⁽³⁾.

Pour obtenir des informations sur les centres actifs inhibés par l'isosulfocyanate, nous avons entrepris une série d'expériences, combinant l'inhibiteur avec d'autres substances mieux connues et susceptibles d'intervenir dans le métabolisme. Pour toutes ces expériences, nous avons choisi une concentration constante en essence de moutarde, égale à $5 \cdot 10^{-3}$ M; toutes les solutions étaient tamponnées à pH 5 et contenaient 1 % de saccharose, 1 % de Tween 80 et 1000 γ g par litre d'acide indol- β -acétique.

Parmi les inhibiteurs, nous avons utilisé le fluorure de sodium (NaF) qui ralentit fortement la croissance entre 10^{-4} et $4 \cdot 10^{-3}$ M ⁽⁴⁾; en mélange avec l'isosulfocyanate, nous avons obtenu des effets additifs :

Élongation exprimée en % de l'élongation du Témoin 100.

Isosulfocyanate.	FN a.....	0.	10^{-3} M.	$2 \cdot 10^{-3}$ M.	$3 \cdot 10^{-3}$ M.	$4 \cdot 10^{-3}$ M.
0.....		100	68,4	50,4	30,8	20,3
$5 \cdot 10^{-3}$ M.....		67,9	39,3	26,9	16,2	11,5

Bien qu'on ne sache pas exactement si le NaF inhibe l'énolase ou certaines réactions de phosphorylation, il est intéressant de rappeler que le fluorure de sodium augmente également l'inhibition provoquée par la nicotine ⁽⁵⁾.

Parmi les diverses substances importantes du métabolisme que nous avons utilisées, sans succès, en vue de lever l'inhibition provoquée par l'essence de moutarde, nous citerons l'adénine, la nicotinamide, la cocarboxylase et la biotine. Certains acides du cycle de Krebs pouvant supprimer l'inhibition déterminée en particulier par des inactivateurs des thiols-enzymes, comme par exemple l'acide iodoacétique ⁽⁶⁾, nous avons expérimenté avec les acides pyruvique et fumarique à concentration variable de 1 à 100 mg/l; ces derniers ne s'opposent pratiquement pas à l'action de l'isosulfocyanate, mais exercent seulement un léger effet favorable sur la croissance. Il en a été de même avec l'arginine (10^{-4} M) et l'acide adénosine-3 phosphorique ($4 \cdot 10^{-6}$ M). Dans certains cas, une tendance plus nette vers la normalisation de la croissance a été obtenue avec l'adénosine ($2 \cdot 10^{-4}$ M), la thiamine ($3 \cdot 10^{-6}$ M), l'acide ascorbique ($5,7 \cdot 10^{-6}$ M) et la cystéine ($6,3 \cdot 10^{-6}$ M).

La cystéine d'une part, et l'acide ascorbique d'autre part, ayant tendance à lever l'inhibition, nous avons expérimenté avec le glutathion puisque celui-ci contribue à maintenir l'équilibre du système acide ascorbique-acide déhydroascorbique dont dépend en partie l'élongation cellulaire, l'auxine intervenant en freinant l'acide ascorbique-oxydase ⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾. Seul, le glutathion n'exerce pratiquement aucune action entre $3,2$ et $9,7 \cdot 10^{-4}$ M; par

contre, en mélange avec l'isosulfocyanate, il en diminue l'action inhibitrice comme le montre l'exemple ci-après :

Élongation exprimée en % de l'élongation du Témoin 100.

Isosulfocyanate.	Glutathion.....	0.	$3,2 \cdot 10^{-4}$ M.	$9,7 \cdot 10^{-4}$ M.
0.....		100	95	104
$5 \cdot 10^{-3}$ M.....		50	68	76

L'analyse de la variance a montré, dans ce cas précis, que la différence entre deux traitements était significative lorsqu'elle dépassait 14,6; cette valeur correspondant à une différence de 0,5 mm (seuil de 5 %). Au-delà de 10^{-3} M, le glutathion n'exerce plus son effet accélérateur. Les résultats ci-dessus indiquent que l'isosulfocyanate d'allyle intervient dans une réaction où le glutathion est engagé mais comme celui-ci ne lève pas complètement l'inhibition, il est probable que l'inhibiteur agit également sur d'autres centres actifs.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) H. HITIER et C. IZARD, *Ann. Inst. Tabacs*, 1, n° 3, 1952.

(2) C. PAPAIOANNOU et C. IZARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1025.

(3) D. H. Mc RAE et J. BONNER, *Physiologia Plant.*, 6, 1953, p. 485-510.

(4) K. V. THIMANN et W. D. BONNER, *Amer. J. Bot.*, 37, n° 1, 1950.

(5) C. IZARD, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2830.

(6) K. V. THIMANN et W. D. BONNER, *Amer. J. Bot.*, 35, n° 5, 1948.

(7) E. MARRE et G. LANDI, *Rend. Acad. Nat. Lincei*, 20, n° 1, 1956.

(8) E. MARRE et O. ARRIGONI, *Rend. Acad. Nat. Lincei*, 19, n° 5, 1955 et 18, n° 5, 1955.

ÉCOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la rhizosphère du Sapin blanc* (*Abies alba* Mill.). Note (*) de M^{me} WANDA MALISZEWSKA et M. RICHARD MOREAU, présentée par M. Philibert Guinier.

Les auteurs notent une stimulation nette des Bactéries et des Actinomycètes dans la rhizosphère de l'*Abies alba*. La microflore est très riche dans la rhizosphère des semis en terre ou sur souches pourrissantes. Il semble que des différences existent, du point de vue qualitatif, entre les différentes flores étudiées (Champignons, par exemple).

Dans une parcelle (n° 9) du massif d'Epenoy-Adam-lès-Vercel (Doubs), actuellement à l'état de futaie de Sapin presque pure et situé à une altitude de 750 m, nous avons étudié la terre de la parcelle ainsi que la rhizosphère de Sapins d'âges et de vigueur différents : semis naturels en terre et sur souches, d'âge moyen égal à 5 ans; sujets dominés d'environ 25 ans et plus, arbres du peuplement principal.

La forêt est exposée à l'Ouest-Sud-Ouest et reçoit environ 1500 mm de précipitations par an, pour une température moyenne de 7,6° C. L'indice d'aridité de de Martonne est d'environ 82.

La flore est très classique : on y retrouve les espèces habituelles de la Sapinière telle qu'elle a été décrite par Ph. Guinier (1). Le sol, dont la litière est peu importante, est couvert d'un tapis d'Hépatiques et de Mousses : avec *Plagiochila asplenioides* (L.) Dum., *Atrichum undulatum* (L. ap. Hedw.) P. Beauv., *Mnium undulatum* (L.) Hedw., *Thuidium tamariscinum* (Hedw.) Br. eur., *Eurhynchium striatum* (Schreber ap. Hedw.) Schimper, *Hypnum cupressiforme* L. ap. Hedw., *Hylocomium splendens* (Hedw.) Br. eur. Le cortège de Champignons supérieurs n'était qu'assez peu varié et peu abondant.

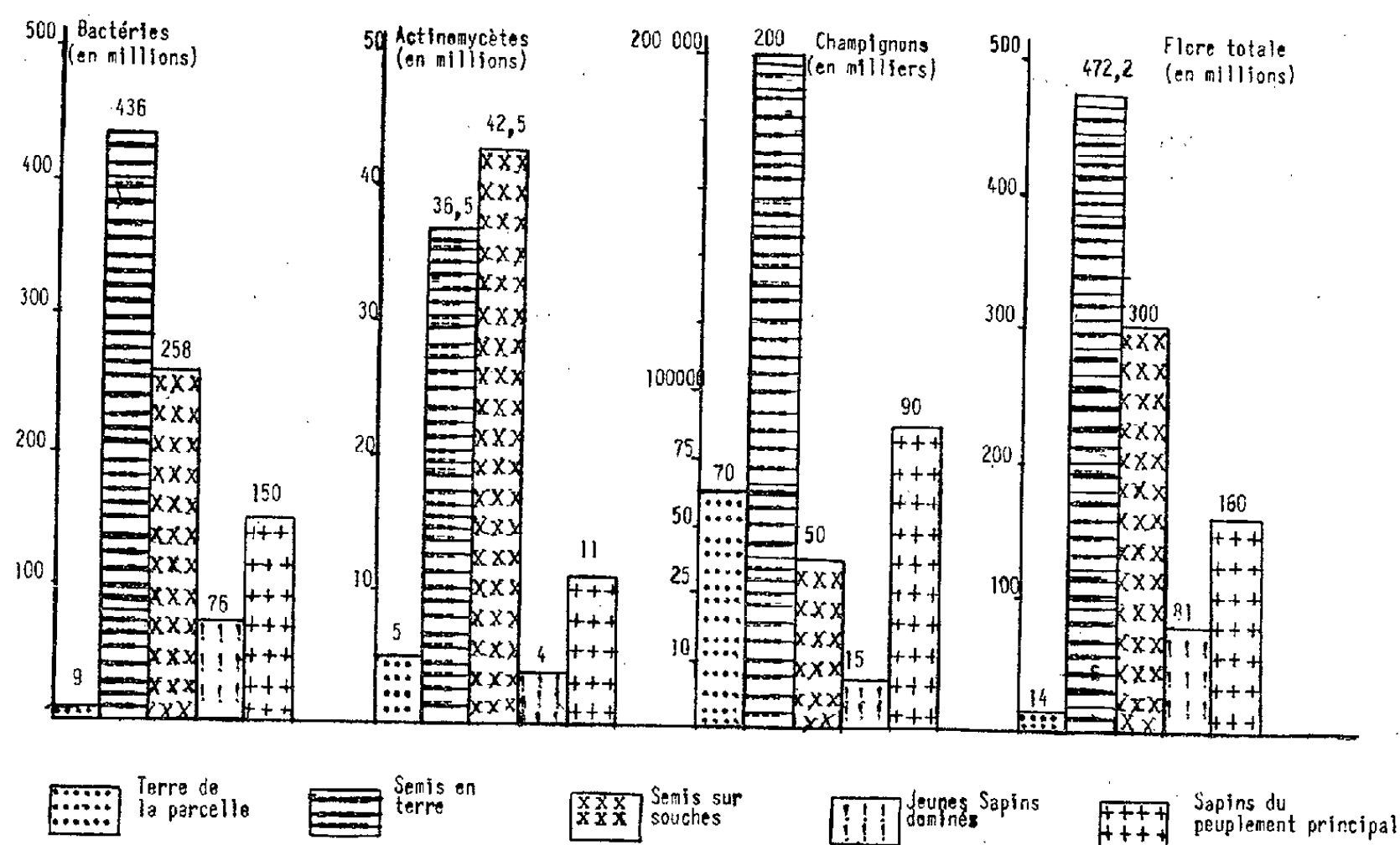
Le peuplement est établi sur une rendzine évoluée, disposée sur un substratum calcaire à 95 %. pH, 5; CaCO₃, 0; humus, 0,4 %; C, 4,5 %; N total, 0,3 %; N nitrique, 2 mg %; N ammoniacal, 0,6 mg %; rapport C/N, 15; rapport N minéral/N total, 1/112.

Résultats des analyses microbiologiques. — Flore totale (Bactéries, Actinomycètes et Champignons) :

Nous constatons une certaine pauvreté biologique du sol de la Sapinière. La flore, peu abondante, est limitée peut-être par la faible lumière qui arrive au sol. On peut considérer la luxuriance de l'*Oxalis acetosella* L. comme un signe favorable. La microflore est peu abondante, avec une prédominance des Bactéries sporulées, des Actinomycètes et des Champignons; les Algues sont absentes. Certains processus physiologiques sont très ralentis ou nuls. La fixation de l'azote est le fait des *Clostridium* anaérobies; la décomposition de la cellulose, celui des Champignons. Une analyse antérieure nous a montré que la protéolyse, l'ammonification

et la dénitrification étaient actives. La microflore n'est pas variée. Cette terre assimile peu : elle semble contenir surtout une « flore de catabolisme ».

Dans les rhizosphères, on note une stimulation qui s'exerce sur les Bactéries et les Actinomycètes, mais non sur les Champignons. Les Bactéries sporulées sont peu abondantes : il est clair en effet que les conditions de nutrition et d'acidité sont meilleures au voisinage des racines de



Sapin. Les pourcentages des groupes de germes diffèrent entre les rhizosphères et la terre de la Sapinière, entre les rhizosphères des sujets en terre et celles des sujets sur souches. Il est probable que nous avons affaire ici à trois types de flores qualitativement différentes. De plus, les germes sont surtout abondants dans les rhizosphères des semis, particulièrement de ceux en terre. On remarque enfin un rapport très net entre la quantité de germes présents autour des racines de Sapins dominés et l'état de dépérissement de ces derniers. Nous avons déjà relevé antérieurement qu'il n'existait qu'un faible nombre de racines mycorrhiziques chez ces jeunes arbres.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) PH. GUINIER, C. R. Congr. Soc. Sav., 1932, p. 269-279.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les p-menthadiénols des huiles essentielles de Cymbopogon martini Stapf var. sofia (essence de gingergrass) et de C. densiflorus Stapf.* Note (*) de MM. YVES-RENÉ NAVES et ANGHEL VLADIMIR GRAMPOLOFF, présentée par M. Marcel Delépine.

Les huiles essentielles de *Cymbopogon martini* Stapf var. *sofia* (essence de gingergrass) et de *C. densiflorus* Stapf renferment l'une et l'autre les cis et trans (+)-*p*-menthadiène-2.8 ol-1, le (+)-*p*-menthadiène-1 (7), 8 ol-2 et le (—)-*p*-menthadiène-1.8 ol-7 (alcool périllique).

On a admis, depuis les travaux de Walbaum et Hüthig ⁽¹⁾ et de Semmler et Zaar ⁽²⁾, que la fraction alcoolique de l'huile essentielle de *Cymbopogon martini* Stapf var. *sofia* (essence de gingergrass), qui en représente de 35 à 65 %, est constituée principalement par du géraniol qu'accompagne l'alcool périllique (*p*-menthadiène-1.8 ol-7) ⁽³⁾.

Nous venons d'examiner l'essence de gingergrass produite aux Indes dans une région où la variété *motia* du *Cymbopogon martini*, très aisément confondue avec la variété *sofia*, et d'où l'on obtient l'essence de palmarosa, riche en géraniol, fait défaut. Cette essence nous a été procurée par M. Ichaporia, de Bombay, et nous avons constaté par chromatographie de partition vapeurs-liquide (CPVL) qu'elle ne renferme pas de géraniol, dans les conditions où l'addition de 0,25 % de cet alcool est encore décelable. Nous avons étudié parallèlement l'essence de *C. densiflorus* distillée en Angola par A. Burger. Les principaux caractères analytiques de ces essences (*C. densiflorus* entre parenthèses) sont les suivants : d_4^{20} 0,9352 (0,9436); $\alpha_D + 36^{\circ},14$ (+ $57^{\circ},34$); n_D^{20} 1,4900 (1,4900); E % (comme $C_{12}H_{18}O_2$) = 12,8 (14,0); alcools libres % (comme $C_{10}H_{16}O$) = 23,4 (21,6) par phtalisation pyridinée; 52,8 (54,2) par acétoformylation.

La CPVL des deux essences nous a montré qu'elles renferment les mêmes constituants, conclusion appuyée par l'examen des spectres infrarouges. L'étude a été approfondie par distillation analytique des essences préalablement saponifiées.

Elles renferment du (+)-limonène, identifié notamment par son spectre infrarouge; celui de l'essence de *C. densiflorus*, avec $[\alpha]_D^{20} + 119^{\circ},4$, atteint presque le maximum d'activité optique. Les alcools sont :

I et II : les trans et cis (+)-*p*-menthadiène-2.8 ol-1;

III : le (+)-*p*-menthadiène-1 (7).8 ol-2;

IV : l'allylomère de ce dernier, l'alcool périllique (*p*-menthadiène-1.8 ol-7), avec prédominance de l'éniantomère lévogyre.

Les trois premiers sont, à notre connaissance, inédits. D'après la CPVL,

les pourcentages, rapportés aux essences, sont les suivants :

	I + II.	III.	IV.
Essence <i>C. martini</i>	13,8	18,75	20,2
Essence <i>C. densiflorus</i>	19,7	14,7	19,8

Les fractions renfermant I et II ont pour caractères : \bar{E}_3 68-70°; d_4^{20} 0,9380 à 0,9395; n_D^{20} 1,4891 à 1,4897; $[\alpha]_D^{20}$ + 60,4 à + 169°5, et le pouvoir rotatoire évolue par deux paliers : 60,4 à 70° et 144 à 169°5.

L'identité des constituants résulte des arguments suivants : l'analyse élémentaire a indiqué $C_{10}H_{16}O$; l'hydrogénation sur nickel Raney a donné un mélange de trans et cis *p*-menthanol-1 identifié par l'analyse élémentaire, la préparation des phényluréthannes F 103 et 86°, la spectrométrie infrarouge (4) et la déshydratation en carvomenthène (spectre infrarouge). L'analyse spectrale ultraviolette a montré que les liaisons insaturées ne sont pas conjuguées (ϵ à 235 m μ = 144, dans l'isooctane) alors que, d'après le spectre infrarouge, l'une d'elles est méthénique (bandes de 1645 et 891 cm^{-1}) et que la microozonolyse Dœuvre-Naves donne 0,6 à 0,7 équiv-mol HCHO. La déshydratation sur $HKSO_4$ a livré le (+)-*p*-menthatriène-1.5.8 ($[\alpha]_D$ + 142°30, λ_{max} 232,5 m μ , ϵ = 11 300 dans l'isooctane; bandes infrarouges de 1645 et 894 cm^{-1}) réduit par sodium + alcool en (+)-limonène (spectre infrarouge).

III a pour caractères : \bar{E}_3 71-72°; d_4^{20} 0,9457; n_D^{20} 1,4955; $[\alpha]_D$ + 89°2. L'analyse élémentaire a indiqué $C_{10}H_{16}O$; l'hydrogénation sur Pt (O_2), dans l'acétate d'éthyle, à 20° et sous 730 mm, a donné presque quantitativement le (+)-isocarvomenthol; $[\alpha]_D^{20}$ + 17°3; dinitro-3.5 benzoate F 112°; $[\alpha]_D^{20}$ + 27°86 ($CHCl_3$; c = 0,2) (5). L'analyse spectrale ultraviolette a démontré l'absence de conjugaison éthylénique (ϵ = 250 à 235 m μ dans l'isooctane); les deux liaisons insaturées sont méthéniques d'après le spectre infrarouge (1644, 905 et 891 cm^{-1}), l'absorption intégrée entre 930 et 850 cm^{-1} a indiqué, I + II et III servant de références, 1,40 à 1,45 groupes $>C=CH_2$; la microozonolyse Dœuvre-Naves a livré 1,3 à 1,4 équiv-mol HCHO. L'oxydation par le mélange de Beckmann a donné, à côté d'acides, 20 % d'aldéhyde (+)-périllique, semicarbazone F 200-201°; $[\alpha]_D^{20}$ + 122° ($CHCl_3$; c = 0,2).

IV a pour caractères : \bar{E}_3 73-74°; d_4^{20} 0,9514 à 0,9517; n_D^{20} 1,4976 à 1,4980; $[\alpha]_D$ - 44 à - 4°; il a été identifié par son spectre infrarouge notamment.

I, II et III sont reliés configurationnellement au (+)-limonène par C_4 et donc à l'alcool (+)-périllique, Schmidt (6) ayant oxydé le (+)-limonène en ce dernier, et l'action du mélange de Beckmann sur III nous ayant donné l'aldéhyde (+)-périllique. Or, l'alcool périllique des deux essences étudiées est, en majorité, lévogyre.

Il est vraisemblable que nos prédécesseurs dans l'étude de l'essence de gingergrass ont détruit I, II et III en prétendant éliminer par traitement

à l'acide formique le géraniol dont la présence pouvait résulter du mélange fortuit des variétés *sofia* et *motia* du *C. martini*. Il ne leur est resté en mains que IV dont une partie pouvait d'ailleurs provenir de l'isomérisation allylique de III, isomérisation qui expliquerait que Walbaum et Hüthig aient parfois obtenu de l'alcool (+) au lieu d'alcool (—).

Un Mémoire détaillé paraîtra dans un autre recueil.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(¹) H. WALBAUM et O. HÜTHIG, *J. prakt. Chem.*, [2], 71, 1905, p. 459.

(²) F. W. SEMMLER et B. ZAAR, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 44, 1911, p. 460.

(³) E. GUENTHER, *The essential Oils*, Van Nostrand, New-York et Toronto, 4, 1950, p. 3.

(⁴) H. B. HENBEST et R. S. MC ELKINNEY, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1834.

(⁵) R. G. JOHNSTON et J. READ, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1142.

(⁶) H. SCHMIDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 83, 1950, p. 200.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Un triterpénoïde nouveau, responsable de l'action curarisante d'Agauria salicifolia Hook. f., Ericacée de Madagascar.* Note (*) de M. PIERRE BOITEAU, Mmes MARIE NIGEON-DUREUIL, MARIANNE RABINOVICZ et SIMONNE RAYNAUD-JAQUARD, présentée par M. René Fabre.

Agauria salicifolia Hook. f. est un arbre commun à Madagascar, aux îles Mascareignes et à la côte orientale d'Afrique, dont la toxicité est connue depuis fort longtemps. Certaines formes, probablement moins toxiques, ont cependant été préconisées par les empiriques pour la cicatrisation des ulcères rebelles.

Le très grand polymorphisme de cette espèce a été souligné aussi bien par H. Perrier de la Bâthie à Madagascar ⁽¹⁾, que par Baker à l'île Maurice ⁽²⁾ et par J. de Cordemoy à la Réunion ⁽³⁾.

La forme utilisée pour nos travaux est considérée dans la région comme la plus toxique. Elle est localisée sur les rives des cours d'eau des régions montagneuses (Ankaratra, Andringitra) et a été décrite comme une espèce distincte par De Candolle ⁽⁴⁾ sous le nom d'*A. littoralis* D. C. Elle est caractérisée par ses feuilles lancéolées linéaires, à pétiole court (2-6 mm), son ovaire tomenteux et son style glabre. On la connaît en malgache sous le nom d'*angavodianandrano*, par opposition aux formes xérophiles de la région centrale appelées *angavodianantanety*.

M. Radais et A. Sartory ⁽⁵⁾ ont étudié l'action toxique *per os* et après injection intrapéritonéale d'un extrait hydroalcoolique de la plante. Ils signalent la paralysie complète du train postérieur, des tremblements et convulsions, une dyspnée intense, l'émission abondante de mucus qui précèdent la mort. D'après ces auteurs, M. Houdas aurait isolé des feuilles une substance « qui présente les réactions générales des glucosides ».

Beaucoup plus récemment, J. Dussy et A. Sosa ⁽⁶⁾ ont étudié la composition chimique de l'*Agauria*. Ils ont isolé des écorces de rameaux et des feuilles de nombreux composés triterpéniques, dont l'acide agauriolique, identifié depuis par Sosa ⁽⁷⁾ à l'acide morolique, l'agaurilol et plusieurs autres alcools triterpéniques auxquels ils donnent le nom d'agaurols. Par contre ils considèrent comme douteuse la présence d'un glucoside hydrolysable par l'émulsine.

Matériel et méthode d'extraction. — Les feuilles de l'*angavodianandrano*, séchées à l'air, sont pulvérisées et épuisées à plusieurs reprises par l'acétone à chaud. Après évaporation du solvant, l'extrait est épuisé par le toluène. Cette solution chromatographiée sur colonne d'alumine permet la mise en évidence de corps de la série des diterpènes, se présentant comme des graisses de couleur jaune. Le résidu insoluble dans le toluène est épuisé par l'alcool méthylique. Par addition d'eau, il se forme un important précipité, à partir duquel, par chromatographie sur alumine nous avons

retrouvé les triterpénoïdes décrits par Dussy et Sosa. Le filtrat hydro-alcoolique est concentré à sec, repris par une faible quantité de méthanol, chromatographié sur alumine et élué par l'éthanol à 25 %. Dans le liquide incolore recueilli apparaissent des cristaux blancs en aiguilles, donnant une coloration rouge orangé avec le réactif de Noller, accompagnés d'un précipité blanc amorphe.

Alors que l'acide acétyl-morolique, l'agauriol et les agaurols ne présentent pas de toxicité notable aux doses utilisées, ces cristaux blancs solubles dans l'eau sont au contraire extrêmement toxiques.

Après purification, nous avons obtenu 60 mg de ces cristaux pour 800 g de feuilles mises en œuvre.

Action curarisante. — C'est en étudiant le pouvoir cicatrisant éventuel des divers triterpénoïdes extraits de l'agauria que nous avons observé l'action curarisante de ce corps.

A cet effet, de jeunes rats reçoivent, sous anesthésie, de petites plaies expérimentales de même surface, de part et d'autre de la région lombaire. Après leur réveil, la plaie gauche est saupoudrée du produit à étudier, alors que la plaie droite reste indemne de tout traitement.

Les rats ayant ainsi reçu 200 µg des cristaux blancs précédemment décrits, ont présenté aussitôt après cette application les symptômes notés par Radais et Sartory : paralysie du train postérieur, dyspnée et mort en quelques secondes, alors que ceux qui recevaient l'acide acétyl-morolique ou d'autres triterpénoïdes ne présentaient aucun trouble.

Caractéristiques chimiques. — Cristaux blancs, solubles dans l'eau, l'alcool et l'acétone. Point de fusion en tube capillaire : 261° (corr. décomp.).

Réactions de Liebermann, de Salkovski et de Noller, caractéristiques des triterpénoïdes, positives. Avec l'acide sulfurique étendu, il se produit d'abord un précipité blanc analogue à celui qui accompagne les cristaux lors de l'élution. En chauffant légèrement, le précipité devient rouge brun, tandis que du glucose apparaît dans la solution. Il a été mis en évidence par chromatographie de partage sur papier et, après neutralisation de la solution, par formation de glucosazone avec le réactif de Denigès.

Le corps amorphe rouge brun formé au cours de l'hydrolyse se comporte sur les chromatogrammes comme un acide triterpénique. Il se colore en rouge par Sn Cl_2 et en gris-violet par l'acide phosphotungstique (R_f 0,91 dans le système butanol-éthanol-eau-ammoniaque : 45 : 5 : 49 : 1). Il réagit également avec le révélateur à l'aniline glucosée⁽⁸⁾, alors que celui-ci ne colore habituellement pas les acides triterpéniques dont le carboxyle est masqué par empêchement stérique.

Le dosage de la fonction acide par la soude 0,025 N en présence de phénol-phtaléine montre qu'il s'agit d'un acide dicarboxylique (équivalent de neutralisation : trouvé 272; calculé, pour un acide monocarboxylique : 504, pour un acide dicarboxylique : 252).

L'un des carboxyles estérifie le glucose (il ne s'agit donc pas d'un glucoside), tandis que l'autre est saturé par le sodium, comme l'ont montré d'une part la microanalyse des cristaux obtenus ⁽⁹⁾, d'autre part la spectrophotométrie de flamme ⁽¹⁰⁾.

La microanalyse des cristaux blancs donne des chiffres qui permettent d'attribuer au corps toxique une formule en $C_{36}H_{56}O_{11}Na$ ou $C_{36}H_{58}O_{11}Na$, ce qui correspondrait pour l'acide triterpénique dicarboxylique à une formule en $C_{30}H_{48}O_6$ ou $C_{30}H_{50}O_6$, comme le montre le tableau suivant :

	C %.	H %.	O %.	Na % (calculé par différence).
Trouvé n° 1.....	62,32	8,37	25,57	3,74
» n° 2.....	62,20	8,61	25,75	3,44
Calculé pour :				
$C_6H_{10}O_5-C_{30}H_{46}O_6-Na$	62,88	8,15	25,61	3,36
$C_6H_{10}O_5-C_{30}H_{48}O_6-Na$	62,69	8,41	25,54	3,36

On ne connaît jusqu'ici qu'un seul acide triterpénique en $C_{30}H_{48}O_6$, l'acide centoïque, extrait de *Centella asiatica* de Ceylan et décrit par S. C. Bhattacharyya et B. Lythgoe ⁽¹¹⁾. Mais cet acide est, d'après ces auteurs, monocarboxylique et présente des caractéristiques physiques différentes.

Nous proposons donc le nom d'*acide agaurique* pour l'acide triterpénique dicarboxylique extrait d'*Agauria salicifolia* Hook. f.

Le corps responsable de l'action curarisante de cette plante serait ainsi l'agaurate double de glucose et de sodium.

(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) *Rev. Gén. Bot.*, 35, 1923, p. 321.

(2) *Flora of Mauritius*, p. 80.

(3) *Flore de la Réunion*, p. 438.

(4) *Prodromus*, 7, p. 602.

(5) *Comptes rendus*, 153, 1911, p. 964.

(6) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 1672.

(7) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 1679.

(8) J. CARLES, A. SCHNEIDER et A. M. LAÇOSTE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 222.

(9) Microanalyse effectuée par le Laboratoire municipal de Paris.

(10) Identification du sodium à l'Institut Scientifique d'Hygiène alimentaire.

(11) *Nature* (G. B.), 163, 1949, p. 261.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Données histologiques sur l'adéno-hypophyse de Salamandra salamandra tæniata Düringen* (1897). Note (*) de M. JEAN JOLY, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Mise en évidence chez la Salamandre tachetée de plusieurs types cellulaires comparables à des catégories décrites dans le lobe distal des Vertébrés supérieurs.

Plusieurs auteurs se sont préoccupés récemment de l'étude des catégories cellulaires de l'adéno-hypophyse des Vertébrés poecilothermes. Gabe ⁽¹⁾ a recherché la répartition des protides sulfhydrilés dans l'hypophyse de 16 espèces, comprenant la Salamandre tachetée. Chez les Reptiles, les travaux de Gabe et Rancurel ⁽²⁾ sur *Crocodilus niloticus* et de Saint-Girons ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, sur *Vipera aspis* et *Chamælo lateralis*, ont montré l'existence d'au moins cinq catégories de cellules dans le lobe antérieur. Grignon et Herlant ⁽⁵⁾ ont étudié à ce sujet *Testudo græca*. Parmi les Amphibiens, Cordier ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾ a décrit chez *Xenopus* trois catégories cellulaires, et plus récemment Cordier et Herlant ⁽⁸⁾ ont analysé les réactions obtenues par l'application de différentes méthodes histochimiques à l'hypophyse du même animal. Dans la présente Note, nous décrivons chez un Urodèle, *Salamandra salamandra tæniata*, plusieurs catégories cellulaires; leur signification fonctionnelle ne pourra être précisée qu'à la lumière du cycle annuel dont l'étude est en cours.

Le matériel étudié comprend cinq mâles et huit femelles à plusieurs stades du cycle, des spécimens immatures et subadultes et des larves. Les animaux ont été sacrifiés moins de 24 h après les captures sur le terrain. Les hypophyses prélevées avec le reste de l'encéphale ont été fixées au Bouin-Hollande-sublimé préconisé par Herlant ⁽⁹⁾ et débitées en coupes sérieées de 5 μ .

La *pars intermedia*, accolée au lobe antérieur, semble constituée d'une seule catégorie de cellules de taille moyenne, presque toutes caractérisées par de très grandes inclusions en flammèches ou en aiguilles. On retrouve des structures semblables dans quelques cellules du lobe antérieur. Elles paraissent absentes chez les larves et les individus immatures, et leur signification reste à préciser. Le cytoplasme est coloré en rose par l'APS-orange G de Herlant ⁽⁹⁾; la fuchsine-paraldéhyde selon Gabe ⁽¹⁰⁾ suivie d'une coloration par le trichrome, en un temps, de Gabe et Martoja ⁽¹¹⁾, lui confère une teinte bleue pâle après oxydation permanganique. Il apparaît gris bleuâtre après traitement par la méthode de Cleveland-Wolfe. Les inclusions en flammèches se colorent respectivement en rouge clair, rouge vif et brun.

La *pars distalis*, beaucoup plus volumineuse, se compose de plusieurs types cellulaires.

L'examen des préparations non colorées révèle la présence d'une catégorie d'éléments remarquables par l'abondance et la grande taille de leurs granulations. Ces cellules, assez volumineuses, sont réparties dans toute la glande et particulièrement nombreuses dans la moitié antérieure. L'APS-orange G les colore en rouge brique avec reflet violacé. La fuchsine-paraldéhyde couplée au trichrome en un temps donne au cytoplasme une teinte violette, tandis que les granulations apparaissent en violet foncé ou rougeâtre. Les mêmes grains se détachent en rouge vif sur fond gris-vert après coloration au trichrome en un temps. La méthode de Cleveland-Wolfe les colore en jaune-brun sur fond bleu pâle. Ces cellules, absentes de l'hypophyse des larves et des spécimens immatures, et particulièrement actives chez les femelles gestantes, peuvent être assimilées aux éléments qui, chez les autres Vertébrés, sécrètent le facteur de lutéinisation.

Dans la région antéro-supérieure de la glande, se trouvent rassemblés quelques cordons de cellules qui renferment de fines granulations, colorées en violet clair après traitement à l'APS-orangé G et en bleu violacé par la fuchsine-paraldéhyde-trichrome en un temps. La méthode de Cleveland-Wolfe leur confère une teinte gris-bleu pâle et elles se colorent en brun-mauve sous l'action du trichrome en un temps. Leur réaction Hotchkiss-positive et leur apparition après la métamorphose semblent permettre de les comparer aux cellules qui produisent l'hormone folliculo-stimulante chez les Vertébrés supérieurs.

Dans la région centrale du lobe distal se situe un groupe de cellules qui ne constituent peut-être qu'un stade particulier de la catégorie précédente. Elles en diffèrent surtout par leur forme généralement plus allongée et leurs affinités plus faibles pour les colorants. Elles prennent une teinte rose pâle avec quelques granulations rouges à l'APS-orange G. La fuchsine-paraldéhyde associée au trichrome en un temps les colore en bleu-vert pâle avec quelques grains violets. Enfin, elles apparaissent en rose grisâtre après le trichrome en un temps et gris-mauve par la méthode de Cleveland-Wolfe.

Une autre catégorie cellulaire est représentée par des éléments peu nombreux à cytoplasme de petite taille renfermant des granulations généralement très fines. Ces cellules sont isolées ou groupées en îlots, surtout dans les régions antérieure et postéro-inférieure de la glande. Une teinte rouge violacé intense est obtenue après traitement à l'APS-orange G. Après oxydation permanganique, la fuchsine-paraldéhyde les colore en violet très foncé avec reflet verdâtre si la coloration est complétée par le trichrome en un temps. Ces éléments qui apparaissent chez la larve présentent les caractères des cellules thyrotropes décrites chez d'autres Vertébrés.

Un dernier type de cellules se distingue nettement des précédents. Répartis surtout dans la moitié rostrale et relativement nombreux chez les larves et les jeunes individus, ces éléments présentent des granulations de tailles variables. L'APS-orange G leur confère une teinte jaune-orange.

La fuchsine-paraldéhyde-trichrome en un temps les colore en rouge et elles apparaissent en jaune ou jaune brun après coloration de Cleveland-Wolfe. Ces cellules correspondent aux acidophiles classiques, sans qu'on puisse, pour l'instant, y distinguer les deux catégories signalées chez certaines espèces.

Aucune des cellules décrites ne réagit à la fuchsine-paraldéhyde sans oxydation permanganique préalable.

Il existe donc dans le lobe distal de la Salamandre tachetée au moins quatre types cellulaires différents qu'on peut comparer à des catégories décrites chez les Vertébrés supérieurs et chez d'autres poïkilothermes. L'indépendance possible d'une cinquième catégorie [qui pourrait être l'équivalent des cellules X des *Squamata*, décrites par Saint-Girons ⁽³⁾, ⁽⁴⁾], ne pourra être reconnue qu'après l'étude détaillée du cycle annuel.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

⁽¹⁾ M. GABE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2457.

⁽²⁾ M. GABE et P. RANCUREL, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 522.

⁽³⁾ H. SAINT-GIRONS, *C. R. Soc. Biol.*, 153, n° 1, p. 5-7.

⁽⁴⁾ H. SAINT-GIRONS, *Ann. Histochimie* (sous presse : séance du 22 mai 1959).

⁽⁵⁾ G. GRIGNON et M. HERLANT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3046.

⁽⁶⁾ R. CORDIER, *C. R. Assoc. Anat.*, 79, 1953, p. 484-490.

⁽⁷⁾ R. CORDIER, *Ann. Roy. Zool. de Belgique*, 84, 1953, p. 5-16.

⁽⁸⁾ R. CORDIER et M. HERLANT, *Ann. Histoch.*, 4, 1957, p. 348-359.

⁽⁹⁾ M. HERLANT, *Arch. Biol.*, 67, n° 1, 1956, p. 89-180.

⁽¹⁰⁾ M. GABE, *Bull. Micr. appl.*, 3, 1953, p. 153-162.

⁽¹¹⁾ M. GABE et M. MARTOJA-PIERSON, *Bull. Micro. appl.*, 7, 1957, p. 80-83.

(Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,
105, boulevard Raspail, Paris, 6^e.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Rôle de relais du cervelet dans l'activation d'origine sensitive des neurones magnocellulaires du Noyau rouge.* Note (*) de **M^{me} DENISE ALBE-FESSARD** et **M. JEAN MASSION** ⁽¹⁾, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons pu montrer ⁽²⁾ que la majorité des neurones du Noyau rouge postérieur (partie magnocellulaire) chez le Chat anesthésié au chloralose présentent, à la suite d'une stimulation sensitive, une réponse complexe caractéristique, constituée par un élément de courte latence suivi d'une phase de silence, puis d'une reprise accélérée de l'activité rythmique quand celle-ci existait déjà, ou bien d'une bouffée d'influx dans le cas d'une cellule auparavant silencieuse (*fig. I a, II a et III a*).

L'élément à courte latence est semblable aux réponses qui sont couramment observées au niveau du tronc cérébral et montre seulement que le Noyau rouge est un centre réflexe recevant des afférences par une voie analogue à celle qui alimente la Formation réticulée. L'activité à longue latence et la phase d'inhibition de l'activité spontanée qui la précède sont, par contre, plus difficiles à interpréter. Trois hypothèses pouvaient être envisagées :

a. Les éléments tardifs de la réponse pouvaient être induits par des influx propagés dans des fibres nerveuses périphériques à conduction plus lente que ceux provoquant la première réponse : cette hypothèse a été rapidement écartée par l'observation que nous avons faite de réponses similaires lors de stimulations visuelles ou auditives.

b. Les grandes cellules du Noyau rouge réagiraient à une seule volée d'influx afférents par un cycle complexe d'excitabilité.

c. Les influx afférents atteindraient les cellules du Noyau rouge postérieur non seulement par une voie directe, mais encore par une voie détournée présentant des relais dans d'autres structures cérébrales (télencéphale, diencéphale ou métencéphale).

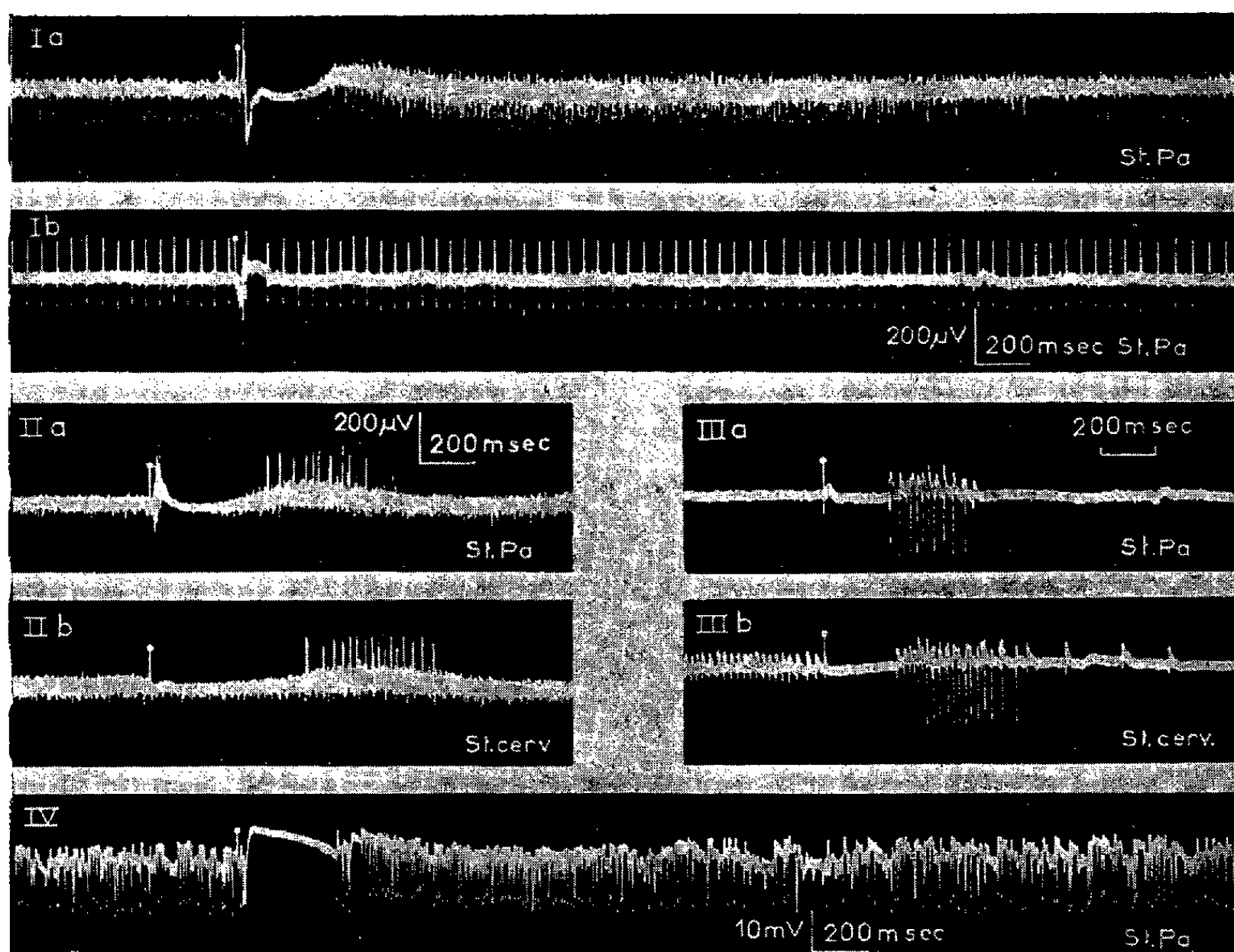
Nous nous sommes plus particulièrement attachés à vérifier la dernière hypothèse. Pour cela, nous avons procédé aux expériences de section ou d'ablation suivantes :

1° Après décérébration (section pré-colliculaire), on retrouve sans modification les éléments à courte et longue latence de la réponse, ainsi que l'inhibition du fond d'activité séparant ces deux éléments (*fig. II a*) : cette expérience élimine donc la possibilité pour les afférences de détours télencéphaliques ou diencéphaliques.

2° Après décérébellation totale, seul, persiste l'élément à courte latence ; l'activité spontanée du Noyau rouge est en outre diminuée (*fig. Ib*). Les

influx provoquant les composantes tardives de la réponse ont donc un relais cérébelleux.

Nous avons alors tenté de déterminer la localisation de ce relais et trouvé que la stimulation par choc unique (1 ms, 1 V), appliquée sur la partie intermédiaire du lobe antérieur, induit dans le Noyau rouge magnocellulaire contralatéral une inhibition de l'activité spontanée qui dure 200 à 600 ms, et est suivie d'une réponse tardive : on retrouve donc ici les deux phases que nous avons observées lors d'une stimulation sensorielle (comparer dans les figures II *b* à II *a* et III *b* à III *a*).



Réponses évoquées dans le Noyau rouge magnocellulaire (chat anesthésié au chloralose), lors de stimulations de la patte antérieure contralatérale (St. Pa) et de la partie intermédiaire du lobe antérieur contralatéral du cervelet (St. Cerv.).

Dérivations par macroélectrodes (I, II) et microélectrodes (III, IV) :

- I. Avant (I *a*) et après (I *b*) ablation du cervelet.
- II. Animal décérébré. Observer en II *a* la présence d'une première réponse, suivie d'une inhibition et d'une activité tardive. Ces deux derniers éléments de la réponse apparaissent seuls en II *b*.
- III. Animal normal, mêmes observations que pour II.
- IV. Dérivation intracellulaire. On remarquera l'hyperpolarisation qui accompagne la phase d'inhibition, et l'accélération de fréquence qui suit cette phase.

Nous avons pu montrer en outre, grâce à des enregistrements intracellulaires, que la phase d'inhibition, qu'elle soit provoquée par la stimulation périphérique ou par la stimulation du cortex cérébelleux, s'accompagne toujours d'une phase d'hyperpolarisation membranaire (*fig. IV*). Dans le

cas de la stimulation cérébelleuse, cette phase d'hyperpolarisation n'est pas précédée d'une activation.

Signalons que des éléments de réponse à longue latence, analogues à ceux que nous avons décrits, ont été occasionnellement trouvés dans d'autres structures du tronc cérébral ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾. Il est possible que, dans ces cas, on ait eu aussi affaire à des afférences détournées vers le cervelet. Il convient de dire enfin que la voie cérébello-rubrique, dont nous montrons ici le rôle réflexe, a été identifiée anatomiquement par Cajal ⁽³⁾, puis par Jansen et Brodal ⁽⁴⁾; récemment, Pompeiano ⁽⁵⁾ a montré physiologiquement son existence.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

⁽¹⁾ Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique (Belgique).

⁽²⁾ J. MASSION et D. ALBE-FESSARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3747.

⁽³⁾ R. S. CAJAL, *Histophysiologie du Système nerveux*, Maloine, Paris, 1909, 1000 pages.

⁽⁴⁾ J. JANSEN et A. BRODAL, *Aspects of cerebellar anatomy*, J. Grundt Tanum, Oslo, 1954, 420 pages.

⁽⁵⁾ O. POMPEIANO, *Arch. ital. Biol.*, 96, 1958, p. 330-360.

⁽⁶⁾ S. COOPER, P. M. DANIEL et D. WHITTERIDGE, *J. Physiol., London*, 120, 1953, p. 491-514.

⁽⁷⁾ V. E. AMASSIAN et R. V. DE VITO, *J. Neurophysiol.*, 17, 1954, p. 575-603.

(Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S.)

NEUROPHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Sur la nature de l'onde de surpolarisation de longue durée observée parfois après l'excitation synaptique de certaines cellules ganglionnaires de mollusques.* Note (*) de M. LADISLAV TAUC, présentée par M. Maurice Fontaine.

Le phénomène post-synaptique d'inhibition de longue durée que nous avons décrit dans le soma neuronique du ganglion sous-œsophagien de l'Escargot (Tauc, 1954, 1958 *a*) consiste en une brève phase d'excitation (0,5 s environ) suivie d'une longue phase d'inhibition (20-30 s et davantage), qui peut être sous-tendue par un potentiel hyperpolarisant. Ce phénomène est initié par la stimulation électrique unique d'un des connectifs et peut avoir lieu même en l'absence de la pointe. Il peut être observé dans la cellule nerveuse *in situ*, stimulée en conséquence d'une brève piqûre du muscle du pied, donc dans des conditions absolument physiologiques (Tauc, 1957 *b*). Nous avons démontré que cette onde lente d'hyperpolarisation n'a aucun rapport avec les potentiels post-synaptiques d'inhibition classiques (PPSI). Une stimulation faible et répétée des afférences provoque dans la cellule exactement la même réponse qu'un stimulus fort et unique. Ces observations nous avaient fait émettre l'hypothèse que ce potentiel d'inhibition de longue durée résulterait d'une sommation des phases tardives consécutives à des potentiels post-synaptiques d'excitation (PPSE) par suite du grand nombre d'influx étalés sur une longue période et provenant des réponses multiples des structures présynaptiques à un seul stimulus (Tauc, 1958).

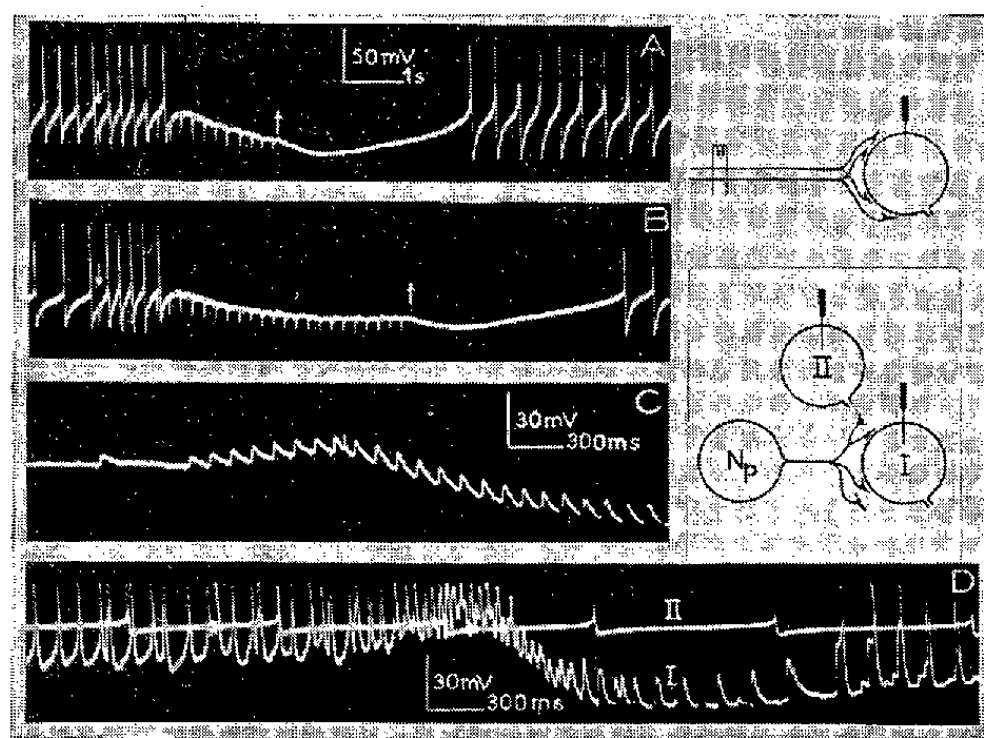
Nous avons retrouvé ce même phénomène dans certaines cellules nerveuses du ganglion abdominal de l'Aplysie. L'architecture plus simple de ce ganglion nous a permis d'effectuer une analyse plus détaillée de ce phénomène et de corriger l'interprétation que nous avions d'abord cru pouvoir en donner (Tauc, 1958).

Précisons d'abord que nous travaillons avec des microélectrodes capillaires de moins d'un micron de diamètre, qui nous permettent non seulement d'enregistrer les potentiels à l'intérieur de la cellule, mais aussi d'agir à volonté sur le potentiel de membrane. Les stimulus répétés appliqués à l'un des connectifs donnent lieu à une brève phase de dépolarisation suivie de surpolarisation, de durée variable suivant la durée de stimulation. En augmentant artificiellement le potentiel de membrane, on constate que la polarité de la réponse change à partir d'environ — 80 mV. Elle dépend donc d'un phénomène ionique. Signalons que l'activité cellulaire que représente le potentiel d'action somatique n'a aucune influence sur l'évolution de ce potentiel d'inhibition.

Un phénomène inattendu se produit si l'on interrompt la stimulation pendant qu'évolue le processus : on constate alors que le potentiel de

membrane continue d'augmenter pendant un certain temps; il ne revient qu'ensuite lentement à sa valeur de repos (*fig. A et B*).

Cette surpolarisation supplémentaire nous oblige à abandonner définitivement l'hypothèse considérant ce potentiel d'inhibition comme résultant de la sommation des phases de surpolarisation consécutives à des potentiels post-synaptiques d'excitation. En réalité, comme le montre la figure C, les PPSE répétés se somment d'abord en dépolarisant la cellule, l'hyperpolarisation n'intervenant que plus tard ou même après la cessation du bombardement afférent. Ainsi, cette augmentation de polarisation de la cellule apparaît comme un nouveau phénomène résultant d'un changement spécifique de perméabilité de la membrane post-synaptique.



En A et B, une stimulation orthodromique répétée d'un soma neuronique autoactif provoque une brève phase d'excitation suivie d'une longue phase d'inhibition sous-tendue par un potentiel hyperpolarisant. L'arrêt de la stimulation (flèche dirigée vers le haut) donne lieu à une augmentation transitoire de polarisation.

En C, en l'absence de l'activité de pointe, la répétition des potentiels post-synaptiques provoqués par des stimulus répétés d'un des connectifs, est accompagnée d'abord d'une dépolarisation, puis d'une hyperpolarisation. Le début du tracé montre clairement que le potentiel post-synaptique d'excitation initial n'est pas suivi d'une phase d'hyperpolarisation.

En D, les potentiels post-synaptiques d'excitation répétés, qui apparaissent dans la cellule I à la suite d'une activation d'un ou de plusieurs neurones intermédiaires (Np), provoquent l'excitation suivie d'une importante inhibition. Soulignons que l'enregistrement a été réalisé dans des conditions absolument naturelles sans aucune stimulation imposée. Le tracé II montre en effet l'activité de pointe d'une autre cellule du même ganglion qui n'a pas été influencée par l'activité spontanée des neurones intermédiaires.

Nos expériences ont révélé que l'onde de surpolarisation ne résulte pas de l'activité d'une afférence spécifique, mais que l'activité de toutes les fibres afférentes à la cellule peut être suivie de même effet; et que, tandis qu'une cellule peut donner l'onde de surpolarisation, dans d'autres cellules, recevant les mêmes fibres afférentes, on n'observe que la dépolarisation liée à l'excitation. Ainsi, on peut supposer que le principe hyperpolarisant est lié aux propriétés de la cellule elle-même plutôt qu'à celles des terminaisons pré-synaptiques qui l'atteignent. De ce fait, la responsivité de la

membrane active des différents neurones n'est pas la même pour la même action synaptique. Cette différence peut être liée à la présence et à l'activation d'une certaine substance dans le neurone, car les cellules de ce type, chez l'Aplysie et l'Escargot (Kerkut et Laverack, 1957), ont des propriétés sécrétoires.

Il est intéressant de noter que l'onde de surpolarisation que nous venons de décrire n'est pas toujours observable dans les cellules ganglionnaires de l'Aplysie ou de l'Escargot. En certaines saisons et dans certaines conditions d'existence de l'animal, que nous n'avons pas systématiquement déterminées, aucune de ces cellules nerveuses ne réagit de cette façon. La réaction d'hyperpolarisation est ainsi sujette à d'importantes fluctuations, ce qui ne doit pas nous étonner s'il s'agit bien d'un phénomène sécrétoire. Elle nous renseigne donc sur certains changements d'état d'une cellule qui, par ailleurs conserve les mêmes afférences et les mêmes propriétés électromotrices et qui peut donc réagir de diverses façons avec une gamme étendue de possibilités. Il est évident que ce changement de réactivité neuronale doit avoir une influence primordiale sur le comportement de l'animal.

Dans les conditions normales de fonctionnement du ganglion, les cellules reçoivent couramment, soit les décharges spontanées d'un ou plusieurs neurones-pilotes (*fig. D*), soit, à la suite d'un stimulus périphérique quelconque une volée d'influx afférents dont la durée est étalée par la présence des neurones intermédiaires (Tauc, 1958 *b*).

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(¹) G. A. KERKUT et M. S. LAVERACK, *J. Endocrinol.*, 16, 1957, p. 12.

(²) L. TAUC, *J. Physiol.*, Paris, 49, 1957 *a*, p. 396-399.

(³) L. TAUC, in *Microphysiologie comparée des éléments excitables*, Éd. du C. N. R. S., Paris, 1957 *b*.

(⁴) L. TAUC, *Arch. ital. Biol.*, 96, 1958, p. 78-110.

(⁵) L. TAUC, *J. Physiol.*, Paris, 50, 1958 *b*, p. 1107-1116.

(Laboratoire de Neurophysiologie générale du Collège de France
et Institut de Biologie marine d'Arcachon.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Phénomènes neurosécrétoires chez Arion rufus et A. subfuscus*. Note (*) de Mme HENRIETTE HERLANT-MEEWIS et M. JEAN-JACQUES VAN MOL, transmise par M. Paul Brien.

Chez *Arion rufus* et *A. subfuscus*, les ganglions buccaux renferment des cellules neurosécrétrices dont les axones constituent en partie le nerf gastrique postérieur. Leur activité semble varier au cours du développement de la gonade.

Les ganglions buccaux de *Arion rufus* et *A. subfuscus*, disposés à l'arrière du pharynx, de part et d'autre de l'œsophage, sont réunis entre eux par une commissure qui passe sous celui-ci et sont rattachés chacun aux ganglions cérébroïdes par un connectif. Ils affectent la forme d'un cylindre, allongé dans le sens dorso-ventral : la commissure est issue de la face interne et inférieure de l'organe, tandis que le connectif aboutit à sa face externe et supérieure. Nous n'évoquerons ici la morphologie générale et la structure histologique du ganglion qu'aux fins de localiser les cellules neurosécrétrices.

Depuis le travail de Kunze ⁽¹⁾, on sait que la structure histologique de ces ganglions est semblable à celle des autres centres nerveux : le neuropile central est entouré de neurones de forme et de taille fort différentes, disposés sur plusieurs rangs, sauf à l'avant du ganglion où les éléments cellulaires sont rares. Quant aux nerfs qui en sont issus, ils ont été observés en détail par Schmalz ⁽²⁾ chez *Helix pomatia* et *Arion empiricorum*. Nos observations confirment ses résultats, elles peuvent être résumées de la manière suivante : la plupart des nerfs partent à différents niveaux de la face antérieure du ganglion ; ce sont, de l'intérieur vers l'extérieur, le troisième nerf pharyngien (voisin de la commissure), le nerf gastrique antérieur, le premier nerf pharyngien et le deuxième nerf pharyngien dont la racine est confondue avec celle du connectif.

De la face postérieure partent deux nerfs : d'une part, le nerf gastrique postérieur voisin de la commissure et, d'autre part, le nerf des glandes salivaires, plus externe et plus dorsal.

Dans cet organe, certaines cellules ont tout particulièrement attiré notre attention. De taille moyenne, elles sont situées à la périphérie de la couche cellulaire, dans la région postérieure et interne du ganglion. Leur cytoplasme renferme des granules qui se colorent par le Gomori-Gabe et par le bleu alcian après oxydation [méthode de M. Herlant ⁽³⁾] et cette sécrétion quitte les cellules en longeant leur axone. Ces éléments sont des cellules neurosécrétrices typiques.

Les axones le long desquels on distingue des gouttelettes de neurosécrétion, se groupent en un faisceau qui aboutit dans le neuropile à proximité de la racine du nerf gastrique postérieur. A cet endroit, on assiste à une accumulation de la substance neurosécrétée semblable à celle qui

peut être observée chez les Phasmes [Dupont-Raabe ⁽¹⁾ et Herlant-Meewis et L. Paquet ⁽²⁾]. A partir de cette région, les axones des cellules neurosécrétrices peuvent prendre deux directions opposées. Les uns, les plus nombreux, pénètrent dans le nerf gastrique postérieur voisin, le long duquel on peut distinguer, sur un certain parcours, des traces de neurosécrétion qui se perdent plus loin. Les autres, moins nombreux, traversent le ganglion de part en part en suivant le bord antérieur du neuropile. Les traces de neurosécrétion s'arrêtent au niveau de la racine commune du connectif et du deuxième nerf pharyngien, aussi nous est-il impossible, à l'heure actuelle, de déterminer avec exactitude laquelle de ces deux voies est empruntée : il est néanmoins vraisemblable qu'il s'agisse du nerf pharyngien.

Cette voie de cheminement de la neurosécrétion vers le tube digestif pourrait évoquer un rapport entre la neurosécrétion et le métabolisme alimentaire, rapport que E. Thomsen ⁽³⁾ vient de montrer tout récemment en étudiant le rôle de la neurosécrétion dans la digestion des protéines chez *Calliphora erythrocephala*.

Enfin, nous avons observé des variations dans l'activité des cellules neurosécrétrices des ganglions buccaux au cours du développement des gonades. Les modalités de ce cycle sécrétoire sont actuellement à l'étude, mais il nous a semblé d'ores et déjà intéressant de signaler ce fait qu'on peut rapprocher des observations faites chez les Oligochètes, d'une part, par l'un de nous [Herlant-Meewis ⁽⁷⁾] concernant les variations de la neurosécrétion au cours de certaines manifestations de la vie sexuelle, d'autre part, par Avel ⁽⁸⁾ se rapportant à l'influence des phénomènes trophiques sur la reproduction sexuée.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) *Z. wiss. zool.*, 118, 1921, p. 25-201.

(2) *Z. wiss. zool.*, 111, 1914, p. 506-568.

(3) *Arch. Anat. Micr. Morph. Exp.*, 47, 1958, 1-24.

(4) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 2^e série, 18, 1956, p. 293-303.

(5) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 2^e série, 18, 1956, p. 163-168.

(6) *Nature*, 183, 1959, p. 1401-1402.

(7) *Ann. Soc. Roy. Zool. Belgique*, 87, 1956, p. 151-183.

(8) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 63, 1929, p. 149-318.

RADIOBIOLOGIE. — *Résistance du Rat, en auto-anoxie, contre l'administration d'une dose mortelle de rayons X.* Note (*) de M. JEAN LOISELEUR et M^{lle} MICHELLE PETIT, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le Rat adulte survit à l'administration d'une dose mortelle de rayons X, s'il a été enfermé, pendant les 30 mn qui précèdent l'irradiation, dans une boîte étanche, de façon à abaisser lui-même la teneur en oxygène de l'air qu'il respire.

En 1942, A. Lacassagne ⁽¹⁾ a montré que le Souriceau nouveau-né, maintenu en état de mort apparente par asphyxie avec l'azote ou le gaz carbonique, reste indifférent à une irradiation de 1500 r : après cette irradiation, les animaux se développent à la même allure qu'un témoin normal, alors que ceux irradiés dans les conditions habituelles sont tous morts 12 jours plus tard ⁽²⁾.

Or, la répétition de cette expérience sur le Rat adulte se heurte à certaines difficultés. En effet, le Rat, contrairement au Souriceau, est incapable de survivre à une anoxie absolue et exige au contraire la présence d'une certaine teneur d'oxygène dans son atmosphère. Si l'on place l'animal dans des mélanges, préparés à l'avance, d'oxygène et d'un gaz inerte, la radiosensibilité subit peu de modifications, tant que la proportion d'oxygène reste notable; si l'on vient à abaisser cette teneur, l'animal meurt s'il est placé brusquement dans une telle atmosphère. Ces conditions ont conduit les expérimentateurs à des résultats relatifs : en dehors du travail de R. H. Mole ⁽³⁾, consacré aux variations de la consommation d'oxygène par le Rat irradié, A. H. Dowdy, L. R. Bennett et S. M. Chastain ⁽⁴⁾ signalent que la dose mortelle d'irradiation est augmentée de 800 à 1200 r, si le Rat est irradié dans une atmosphère contenant 5 % d'oxygène. W. A. Rambach, H. L. Alt et J. A. D. Cooper ⁽⁵⁾ arrivent à la même constatation : l'irradiation du Rat sous une basse pression d'oxygène réduit à 600 r l'effet biologique obtenu avec une dose de 800 r.

Nous avons employé une méthode très simple pour faire supporter au Rat un degré important d'anoxie. L'animal est enfermé dans une petite boîte étanche et abandonné pendant le temps nécessaire pour consommer une partie importante de l'oxygène initialement présent : il atteint ainsi lui-même progressivement un état d'auto-anoxie auquel il survit, mais qui a pour résultat d'entraîner la diminution de sa radiosensibilité.

L'irradiation est effectuée avec un appareil « Véga » (250 kV, 12 mA, filtration par 2 mm Al + 0,3 mm Cu, distance anticathode/peau = 29 cm, durée de l'irradiation = 214 s). Tous les animaux reçoivent une dose uniforme de 1000 r.

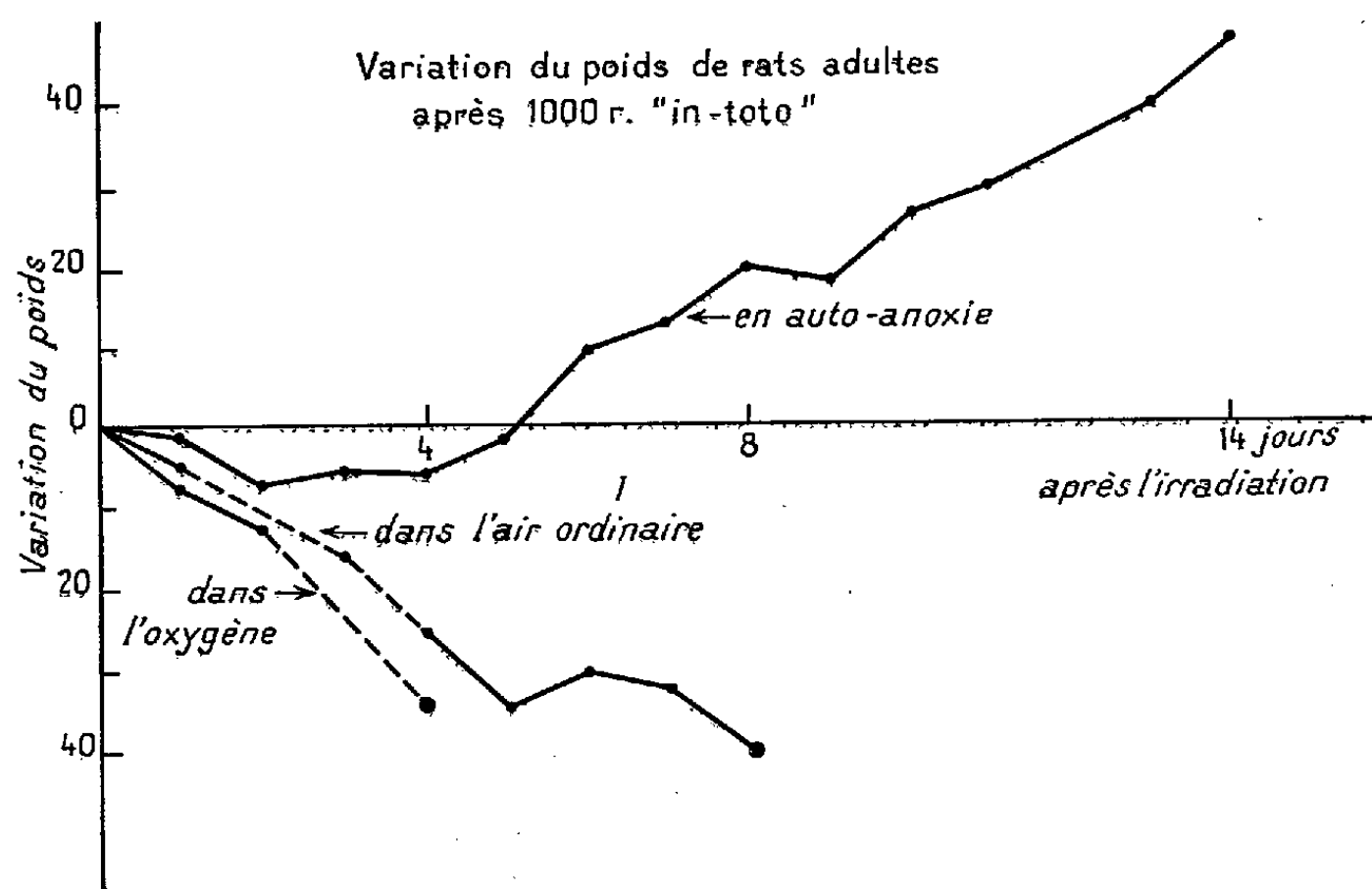
Pour l'irradiation, deux rats adultes, d'un poids moyen de 120-140 g, sont maintenus dans une boîte étanche en matière plastique transparente, d'un

volume de 1900 ml. En déduisant le volume occupé par les animaux, chacun dispose d'un volume respiratoire voisin de 750 ml.

L'expérience, qui a porté sur 50 animaux, comporte :

1° des témoins irradiés immédiatement après leur fixation dans la boîte;
2° des animaux placés dans une atmosphère d'oxygène pur et irradiés aussitôt;

3° des rats, abandonnés dans la boîte pendant les 30 mn qui précèdent l'irradiation, de façon à se trouver de par eux-mêmes en état d'auto-anoxie, la boîte ayant été remplie initialement, soit avec de l'air ordinaire, soit avec le mélange de 4 vol d'hydrogène et de 1 vol d'oxygène.



La courbe et le tableau reproduisent le résultat de l'expérience.

Nombre d'animaux.	Jours écoulés entre l'irradiation et la mort.	Nombre de survivants après 20 jours.
1. Rats irradiés dans l'air et immédiatement après la fermeture de la boîte.		
20	{ 6, 6, 6, 6, 7, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 10, 12 }	-
2. Rats irradiés dans l'oxygène pur et immédiatement après la fermeture de la boîte.		
13	{ 4, 4, 4, 4, 4, 4, 5, 6, 6, 6, 6, 7, 7, 7 }	-
3. Rats irradiés après un maintien de 30 mn dans l'air confiné.		
13	-	13
4. Rats irradiés après un maintien de 30 mn dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène.		
4	-	4

Il en résulte que, tandis que l'irradiation dans l'oxygène pur augmente la radiosensibilité (survie de 4-7 jours contre 6-12 jours dans l'air normal), la diminution de la teneur en oxygène entraîne la survie des animaux.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(¹) *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 231.

(²) A. Lacassagne a obtenu la même diminution de la radiosensibilité en amenant le Souriceau en hypothermie, résultat confirmé par J. B. STORER et L. H. HEMPELMANN (*Amer. J. Physiol.*, 171, 1952, p. 341) sur la Souris et par F. Baclesse et M. Marois (*Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1927) sur le Rat. De même, S. Hajdukovic' (*Acta Radiob.*, 44, 1955, p. 249) signale que 50 % des rats irradiés en hypothermie (14 à 15°) avec une dose létale survivent plus de 30 jours, tandis que les témoins meurent vers le 17^e jour.

(³) *J. exp. Phys.*, 38, 1950, p. 69.

(⁴) *Radiology*, 55, 1950, p. 879.

(⁵) *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 86, 1954, p. 159.

Océanographie biologique. — *Sur l'effet biologique du cuivre en eau de mer*. Note (*) de M. **PAUL BOUGIS**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Un test pour l'étude biologique de l'eau de mer, fondé sur la rapidité de développement de larves d'oursin, est décrit. A l'aide de ce test sont mis en évidence les effets de très petites quantités de cuivre comparables à celles se trouvant naturellement dans l'eau de mer. Il est suggéré que cet effet du cuivre pourrait expliquer les différences entre eaux « favorables » et eaux « mauvaises » observées par Wilson.

Au cours d'une série de travaux, Wilson ⁽¹⁾, puis Wilson et Armstrong ⁽²⁾ ont montré que des différences entre des eaux de mer de salinités voisines, mais d'origines différentes, pouvaient être décelées en utilisant comme test biologique le développement de larves d'oursins (*Echirus esculentus*). Dans certaines eaux les larves issues de la fécondation artificielle se développaient plus lentement, parfois anormalement et, n'étant pas nourries, mouraient plus vite que dans d'autres eaux, d'où une distinction entre des eaux « mauvaises » et des eaux « favorables ». C'est dans le but d'améliorer ce test biologique et d'en faire un outil plus objectif et plus précis que nous avons entrepris nos recherches.

Test utilisé ⁽³⁾. — Des œufs d'oursin (*Paracentrotus lividus*) provenant d'une même femelle et lavés, sont fécondés dans l'eau de mer naturelle, lavés à nouveau et répartis en quantités connues dans des boîtes de verre cylindriques contenant 250 ml des eaux à étudier. Les boîtes sont placées dans un thermostat à + 20° C. Au bout de 40 h les pluteus sont rapidement tamisés, jetés dans une solution d'urée 6 M et agités. Les tissus se dissolvent et les mensurations de 100 à 200 spicules sont effectuées au microscope de l'extrémité de la baguette somatique à l'extrémité de la baguette postorale. En attendant les mensurations les spicules sont conservées au froid (+ 2° C).

Dans une première série d'essais, l'eau de mer, prélevée en surface à l'entrée de la rade de Villefranche dans une bonbonne de polyéthylène et filtrée sur papier, est prise comme référence; des doses de cuivre (CuSO_4) de 10 et 20 $\mu\text{g/l}$ sont ajoutées à cette eau. Avec une addition de 20 μg par litre de cuivre le développement des pluteus est sérieusement perturbé comme le fait apparaître la figure 1 A. La courbe de fréquence, très décalée est en même temps plus étalée. Pour une addition de 10 μg la différence moins importante est encore très nette (fig. 1 B).

Dans une deuxième série d'essais la teneur en cuivre de l'eau de mer prélevée et traitée dans les mêmes conditions que précédemment a été déterminée par la réaction au diéthylthiocarbamate introduite par Delépine ⁽⁴⁾, mise au point pour l'eau de mer par Chow et Thompson ⁽⁵⁾ et modifiée par Barnes ⁽⁶⁾. Dans l'eau de mer recueillie le 8 juin 1959 une concentration de 5,6 μg par litre de cuivre a été trouvée. La comparaison

avec cette même eau additionnée de $10 \mu\text{g}$ par litre de cuivre ($15,6 \mu\text{g/l}$ au total) permet de retrouver la même différence que précédemment dans la vitesse de développement du pluteus de *Paracentrotus lividus* (fig. 1 C). La longueur moyenne des pluteus de deux lots témoins est en effet de 37,74 divisions du micromètre (381μ) contre 34,87 (352μ) pour deux lots élevés dans l'eau additionnée de $10 \mu\text{g}$ par litre de cuivre.

La comparaison statistique des deux moyennes donne pour t une valeur de 14,52 hautement significative ($P < 0,001$). La différence des moyennes est donc valable et elle correspond environ à un retard de 2 h dans le développement des pluteus. Avec la même méthode une addition de $5 \mu\text{g}$

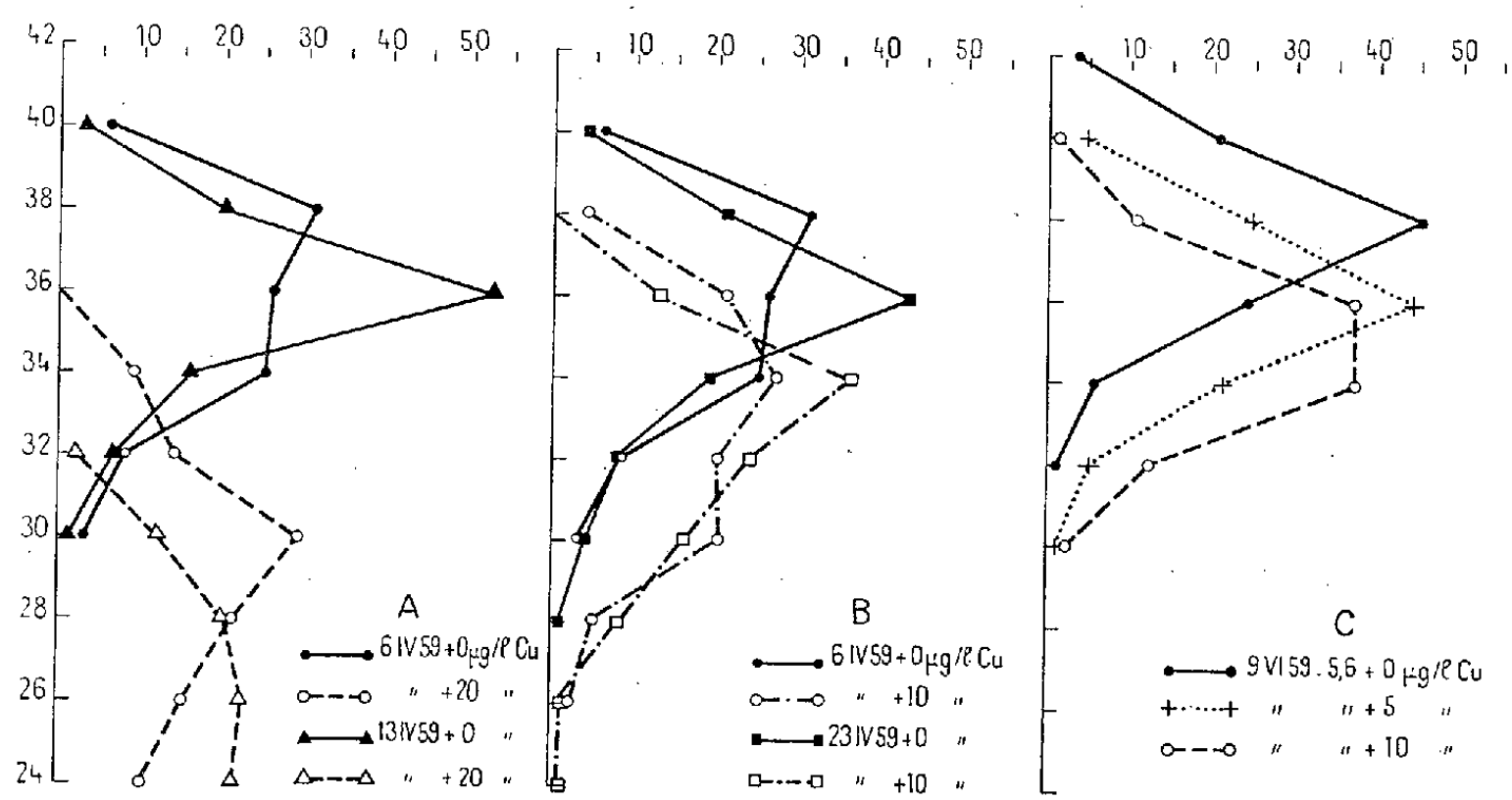


Fig. 1. — En abscisses nombre de spicules, en ordonnées division du micromètre (1 division = $10,1 \mu$).

N. B. — En C la température du thermostat a été légèrement supérieure à ce qu'elle était pour A et B.

par litre de cuivre ($10,6 \mu\text{g}$ au total) est encore décelable : la courbe de fréquence est légèrement décalée, la moyenne des deux lots expérimentés étant de 35,99 (363μ) et la valeur de t obtenue en comparant à la moyenne des témoins s'élève à 8,88 ($P < 0,001$).

En ce qui concerne les variations de la teneur en cuivre de l'eau de mer nous sommes encore mal renseignés. En dehors des travaux de Chow et Thompson ⁽³⁾ qui ont effectué une révision générale des données obtenues, il faut citer Atkins ⁽⁷⁾ qui a suivi la station E₁ au large de Plymouth, en Manche : il y observe en surface une variation annuelle de $1,5 \mu\text{g/l}$ (en automne) à $24,8 \mu\text{g/l}$ (en hiver). Des données relevées par Chow et Thompson et reposant sur plusieurs analyses on peut indiquer les valeurs de 3 à $12 \mu\text{g/l}$ dans l'Atlantique nord (Kalle et Wattenberg), de 1 à $15 \mu\text{g/l}$ dans le golfe de Mexico (Riley), de 8 à $34 \mu\text{g/l}$ à Woods Hole et de 1 à $8 \mu\text{g/l}$ aux Bahamas (Galtsoff), de 6 à $26 \mu\text{g/l}$ dans la Baltique et la mer du Nord (Meyer). Dans le Pacifique, sur la côte américaine (canal de San Juan), Chow et Thompson trouvent une teneur faible (1 à $2 \mu\text{g/l}$) et Morita indique

1 à 6 $\mu\text{g/l}$ dans la baie de Tokyo. Nous voyons donc que les teneurs de 15 $\mu\text{g/l}$ que nous avons trouvées avoir un effet retardateur sur le développement de *Paracentrotus lividus* ne doivent pas être très rares en mer et que des valeurs de 25 $\mu\text{g/l}$, qui, si nous tenons compte de nos deux séries d'expériences, sont notablement nocives pour les pluteus, existent parfois.

Nos expériences peuvent-elles expliquer les résultats obtenus par Wilson et Armstrong ? La teneur en cuivre des eaux étudiées par ces auteurs n'a pas été déterminée. Mais les eaux qui se sont révélées comme nettement « mauvaises » ont été prélevées à la Station E₁ ou dans son voisinage en fin mars 1949, le 17 mars 1952, le 15 mars 1955 et le 3 mai 1950. Or en 1948 et 1949 Atkins a montré que l'eau de surface en E₁ contenait environ 20 μg par litre de cuivre en janvier et 5 à 10 $\mu\text{g/l}$ en avril-mai. Il est donc très probable que les eaux « mauvaises » aient contenu une dose de cuivre supérieure à 10 $\mu\text{g/l}$ en mars, c'est-à-dire dans 3 cas sur 4. En 1954 l'eau de surface en E₁ s'est montrée plusieurs fois « favorable », alors que l'eau de fond (70 m) était « mauvaise »; or le 13 avril 1949, Atkins a trouvé en E₁, 8,1 μg de cuivre en surface contre 18,3 à 50 m de profondeur. Enfin le fait, sur lequel ont beaucoup insisté Wilson et Armstrong, qu'un mélange composé pour moitié d'eau « mauvaise » et moitié d'eau « favorable » devienne une eau « favorable », s'explique bien par nos expériences sur *Paracentrotus lividus* : une eau contenant 25 μg par litre de cuivre et apparaissant nettement nocive sans aucune mensuration, mélangée pour moitié à de l'eau à 5 $\mu\text{g/l}$, donne de l'eau à 15 $\mu\text{g/l}$, dont l'effet retardateur n'est guère décelable que par la technique des mensurations. Ces considérations nous amènent à penser qu'une explication des résultats de Wilson et Armstrong reposant sur l'effet du cuivre contenu dans les eaux étudiées, mériterait d'être examinée. Les eaux « mauvaises » et les eaux « favorables » correspondant, d'après Wilson, à des eaux également différentes par leur population planctonique et caractérisées respectivement par les formes indicatrices *Sagitta setosa* et *Sagitta elegans*, le problème posé touche en fait à une des questions les plus importantes de l'écologie du plancton.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) D. P. WILSON, *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 30, 1951, p. 1-26.

(2) D. P. WILSON et F. A. J. ARMSTRONG, *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 31, 1952, p. 335-349; 33, 1954, p. 347-360; 37, 1958, p. 331-348.

(3) Les conseils de R. Lallier nous ont été précieux pour réaliser ce test.

(4) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.*, (4), 3, 1908, p. 643-652.

(5) T. J. CHOW et T. G. THOMPSON, *J. mar. res.*, 11, 1952, p. 124-138; 13, 1954, p. 233-244.

(6) H. BARNES, *Apparatus and methods of Oceanography. I-Chemical*, 1959, George Allen and Unwin, London.

(7) W. R. G. ATKINS, *J. Mar. biol. Ass. U. K.*, 31, 1953, p. 493-494.

(Station Zoologique, Villefranche-sur-Mer.)

GÉNÉTIQUE. — *Sur la polydactylie chez Rana temporaria L.* Note de MM. JEAN ROSTAND et JEAN-LOUIS FISCHER, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons trouvé, en avril dernier, dans un canal de Nogent-sur-Marne (Seine), parmi une quarantaine de Grenouilles rousses (*Rana temporaria L.*), trois sujets atteints d'une polydactylie plus ou moins accentuée :

- a. Femelle : pied gauche à pouce (orteil I) nettement bifide;
- b. Mâle : pied droit à pouce surnuméraire bien développé; pied gauche portant un rudiment de pouce surnuméraire. En outre, le pied droit est pourvu d'un orteil supplémentaire, en position externe par rapport à l'orteil V. Les membres antérieurs sont également anormaux : chaque pouce (doigt II) est nettement bifurqué à son extrémité distale, de même que le doigt le plus externe (V) de la main droite;
- c. Mâle : pouce surnuméraire au pied droit et au pied gauche. Les deux pieds portent chacun, en outre, deux orteils surnuméraires (dont l'un très petit) entre les orteils IV et V, ce qui élève à huit le nombre des orteils à chaque membre postérieur. Au membre antérieur gauche, le pouce est bifurqué.

Les trois sujets anormaux sont adultes, en état de maturité sexuelle; la femelle avait évacué ses œufs.

Cette anomalie, qui peut affecter à la fois le membre antérieur et le membre postérieur, fait songer, de prime abord, à une forme légère de l'anomalie P, que l'un de nous a découverte chez *Rana esculenta L.* dans certains étangs du Finistère ⁽¹⁾; mais, d'une part, celle-ci n'a été jusqu'ici rencontrée que chez *R. esculenta*, et, d'autre part, on n'observe jamais, chez les sujets atteints de l'anomalie P, de formations surnuméraires dans la portion externe du pied, la zone de croissance anormale étant strictement limitée à la portion interne.

La polydactylie, même simple et réduite au dédoublement du pouce postérieur, est très rare chez la Grenouille rousse : à notre connaissance, on n'a jamais signalé, dans cette espèce, de polydactylie antéro-postérieure ⁽²⁾.

Par union avec une femelle normale, nous avons obtenu la descendance d'un des mâles polydactyles de Nogent. Sur des centaines de produits, nous n'avons relevé aucune anomalie portant sur le nombre des orteils ou des doigts. A supposer que l'anomalie en question soit de nature génotypique, elle ne se transmet certainement pas sur le mode dominant, en quoi elle différerait de certaines polydactylies constatées chez *Bufo bufo* ⁽²⁾.

Mais il est plus vraisemblable de présumer qu'elle est de nature phénotypique, tout comme l'anomalie P, et comme paraissent l'être les fortes

anomalies des membres qui ont été signalées chez les Amphibiens Anoures en différentes contrées (États-Unis, U. R. S. S.).

De toute façon, en raison du type même de l'anomalie (bilatéralité, antéro-postériorité), et aussi en raison de son incidence multiple (trois individus sur une quarantaine), on doit exclure l'hypothèse d'une polydactylie par hyperrégénération consécutive à un traumatisme.

Nous avons, au cours de cet été, récolté, pour les élever au laboratoire, un grand nombre de larves de *Rana temporaria* dans le canal d'où provenaient les trois adultes polydactyles: aucune d'entre elles n'a montré la moindre anomalie des membres.

Si, comme nous le pensons, la polydactylie présentement signalée est phénotypique, et due aux conditions de milieu, il n'est pas étonnant que des polydactyles n'aient pas apparu cette année, car les sujets anormaux étaient âgés d'au moins trois ans, et les conditions ont pu se modifier depuis l'époque de leur formation larvaire, surtout dans un petit canal quelquefois privé d'eau et assez fréquemment nettoyé.

Nous nous proposons d'explorer, au printemps prochain, ce même lieu et les lieux avoisinants pour voir si, dans la population adulte de *Rana temporaria*, se retrouveront d'autres sujets atteints de polydactylie.

(1) Voir J. ROSTAND, *L'Anomalie P chez la Grenouille verte* (*Rana esculenta* L.) (*Bull. biol. Fr. Belg.*, 93, 1959, fasc. I).

(2) Voir J. ROSTAND, *La Génétique des Batraciens*, Hermann, Paris, 1951.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nouvelles recherches sur le lithium des graines.*Note de M. **DIDIER BERTRAND**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La teneur moyenne en lithium de 211 graines appartenant à 38 familles, en provenance d'Europe et de 45 graines d'origine exotique est de 0,26 mg/kg sec. D'importantes différences de teneurs existent entre les diverses familles.

Nos connaissances sur la teneur normale, en lithium, des graines sont assez pauvres. Alors que les résultats analytiques portant sur plus de 500 échantillons de phanérogames nous sont connus ⁽¹⁾, 43 graines seulement avaient été analysées ⁽²⁾. Cette première étude avait pourtant déjà permis de prévoir que les groupes végétaux se différenciaient nettement entre eux du point de vue de leurs teneur en lithium dans les graines et c'est dans le but de compléter cette donnée que la présente recherche a été entreprise. 211 graines appartenant à 38 familles de végétaux croissant en France et 45 graines d'origine exotique ont été ainsi étudiées ⁽³⁾. La technique analytique suivie, chimicospectrographique, est celle antérieurement utilisée et permet de doser jusqu'à un minimum de 0,02 µg de lithium ⁽⁴⁾.

Familles.	Nombre d'échantillons.	Lithium (teneur moyenne en mg/kg sec).
<i>Dicotylédones :</i>		
Renonculacées.....	10	0,40
Papavéracées.....	4	(1,52)
Crucifères.....	19	0,16
Caryophyllées.....	22	0,167
Papilionacées.....	19	0,105
Rosacées.....	8	0,205
Ombellifères.....	6	0,47
Rubiacees.....	3	(0,55)
Composées.....	6	0,226
Solanées.....	11	0,76
Scrofulariées.....	11	0,174
Labiées.....	22	0,275
Salsolacées.....	4	(0,475)
Familles diverses.....	14	0,61
Familles diverses exotiques.....	15	0,26
Rubiacees (Cafés).....	29	0,25
<i>Monocotylédones :</i>		
Liliacées.....	5	0,20
Graminées.....	19	0,079
Divers.....	3	0,12

Un certain nombre de graines (environ 10%) ont présenté une teneur très élevée par rapport aux autres graines de la même famille. De façon à

ne pas fausser les résultats statistiques, elles n'ont pas été comprises dans les dosages exposés dans le tableau suivant. Une étude ultérieure permettra peut-être d'en élucider la raison, comme il a pu l'être fait pour les plantes où cette anomalie apparente s'est également présentée ⁽⁵⁾.

L'examen de ce tableau permet un certain nombre de constatations, mais il faut noter que les difficultés de récolte des graines n'a pas permis d'avoir une répartition statistique des espèces correspondant à celle des phanérogames en France. La moyenne n'est donc pas forcément voisine de la teneur moyenne en lithium des graines de phanérogames françaises. Néanmoins le nombre d'échantillons étudiés est tel qu'il permet de confirmer le fait que les graines sont beaucoup moins riches, en général (0,26 mg/kg) en lithium que les végétaux eux-mêmes (plus de 1 mg/kg).

D'autre part on peut confirmer et étendre le fait qu'il y a des différences profondes entre les diverses familles végétales. Ainsi d'une part les Graminées et les Monocotylédones, en général, sont plus pauvres en lithium que les Dicotylédones. Et parmi ces dernières les Scrofulariées, les Papilionacées, les Caryophyllées et les Crucifères sont pauvres alors que les Renonculacées, les Ombellifères, les Solanées et peut-être les Papavéracées en sont très riches. Il faut remarquer que ces distinctions ne sont pas strictement parallèles à celles des végétaux eux-mêmes. D'autre part, les cafés très riches en rubidium ⁽⁶⁾ présentent au contraire une teneur moyenne en lithium, comme les 15 graines tropicales diverses analysées.

(1) D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2102.

(2) D. BERTRAND, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 5.

(3) Ces échantillons avaient été récoltés pour l'étude de la répartition du rubidium dans les graines, voir G. BERTRAND et D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2065; 233, 1951, p. 1538; 236, 1953, p. 2460.

(4) G. BERTRAND et D. BERTRAND, *Mikrochim. Acta*, 36-37, 1951, p. 1004.

(5) Voir publications ultérieures.

(6) G. BERTRAND et D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1684.

(Laboratoire de Chimie Biologique, Institut Pasteur, Paris.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude cinétique de la formation et de l'utilisation du tréhalose par la levure de boulangerie*. Note (*) de M^{me} ANITA PANEK, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le tréhalose s'accumule dans la levure mise dans des conditions de non-prolifération et est très rapidement métabolisé dans la levure en croissance. Il pénètre peu dans la levure non adaptée au tréhalose.

Le mécanisme de la formation du tréhalose a été établi par Cabib et Leloir (¹), qui ont obtenu du tréhalose phosphate en incubant un extrait de levure de brasserie avec du glucose-6-phosphate et de l'uridine-diphosphate-glucose. D'autre part, l'utilisation de l'éthanol-2-¹⁴C a permis de préciser le mode d'incorporation des fragments en C₂ dans le glucose, puis le tréhalose (²).

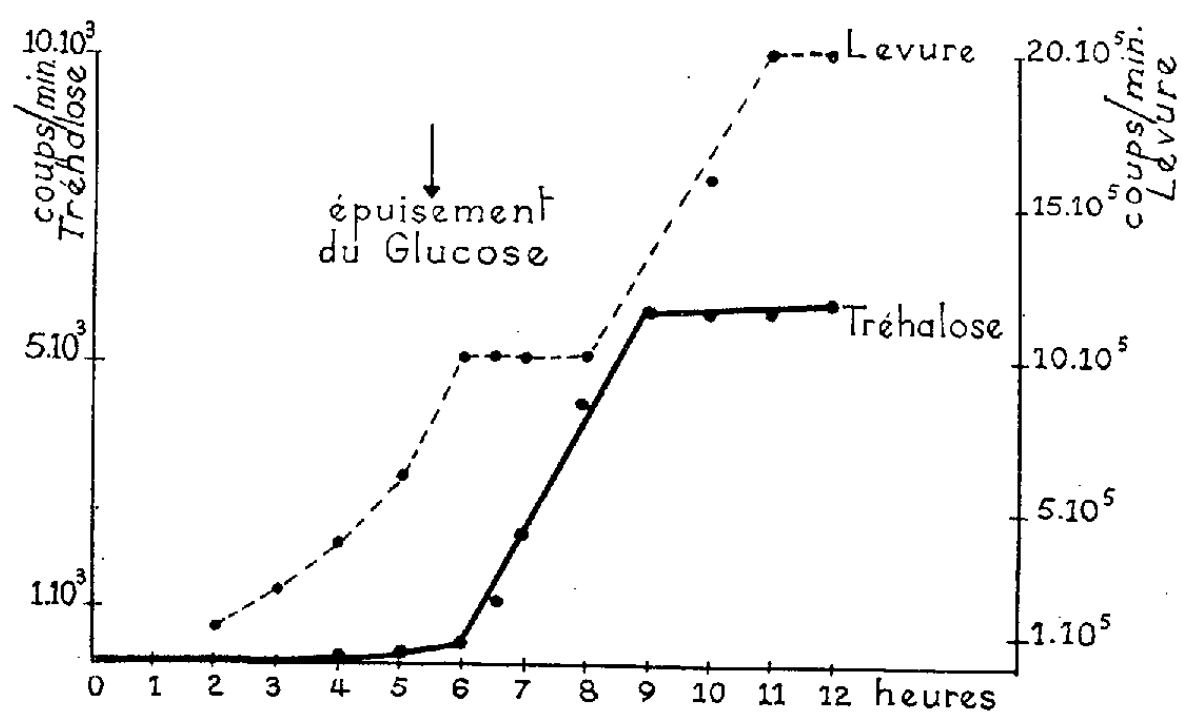


Fig. 1.

Dans des conditions non proliférantes, le tréhalose se forme dans la levure (³) (⁴) et en présence de substrat azoté il disparaît (⁴).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La levure utilisée est une souche diploïde de *Saccharomyces cerevisiae* cultivée en aérobiose en milieu synthétique contenant 0,2 % de glucose (⁵). Le glucose est dosé selon la méthode de Somogyi (⁶). La croissance de la levure est suivie par néphélométrie à 570 m μ . Les substrats radioactifs suivants ont été préparés au laboratoire : glucose uniformément marqué au ¹⁴C (1 μ C/12,5 μ g) et tréhalose (1 μ C/11,9 μ g). La radioactivité incorporée dans les cellules a été mesurée au compteur de Geiger-Müller après filtration sur des millipores et les cellules ont été extraites pendant 1 mn à l'alcool bouillant à 80 et 20 %. Les extraits sont chromatographiés sur papier Whatman n° 4 dans les systèmes de solvant phénol saturé d'eau et acide propionique-N butanol-eau (1-2-1,4), on procède ensuite à l'autoradiographie.

RÉSULTATS. — I. *Formation du tréhalose dans la levure en croissance.* — On inocule 20 ml de milieu synthétique contenant 40 mg de glucose ($400 \mu\text{C}$) à l'aide de 3 mg de levure (poids sec) et l'on prélève une partie aliquote du milieu à différents intervalles de temps. La figure 1 rapporte l'augmentation de la radioactivité incorporée dans la levure et les variations de la radioactivité du tréhalose. Le disaccharide a été isolé par chromatographie sur papier et compté après élution.

On constate que le glucose est épuisé au bout de 6 h; 2 h après la levure se développe en utilisant l'éthanol (³). Le tréhalose est mis en évidence à la quatrième heure; il se forme très activement pendant la phase d'adaptation sur éthanol et demeure stable ensuite.

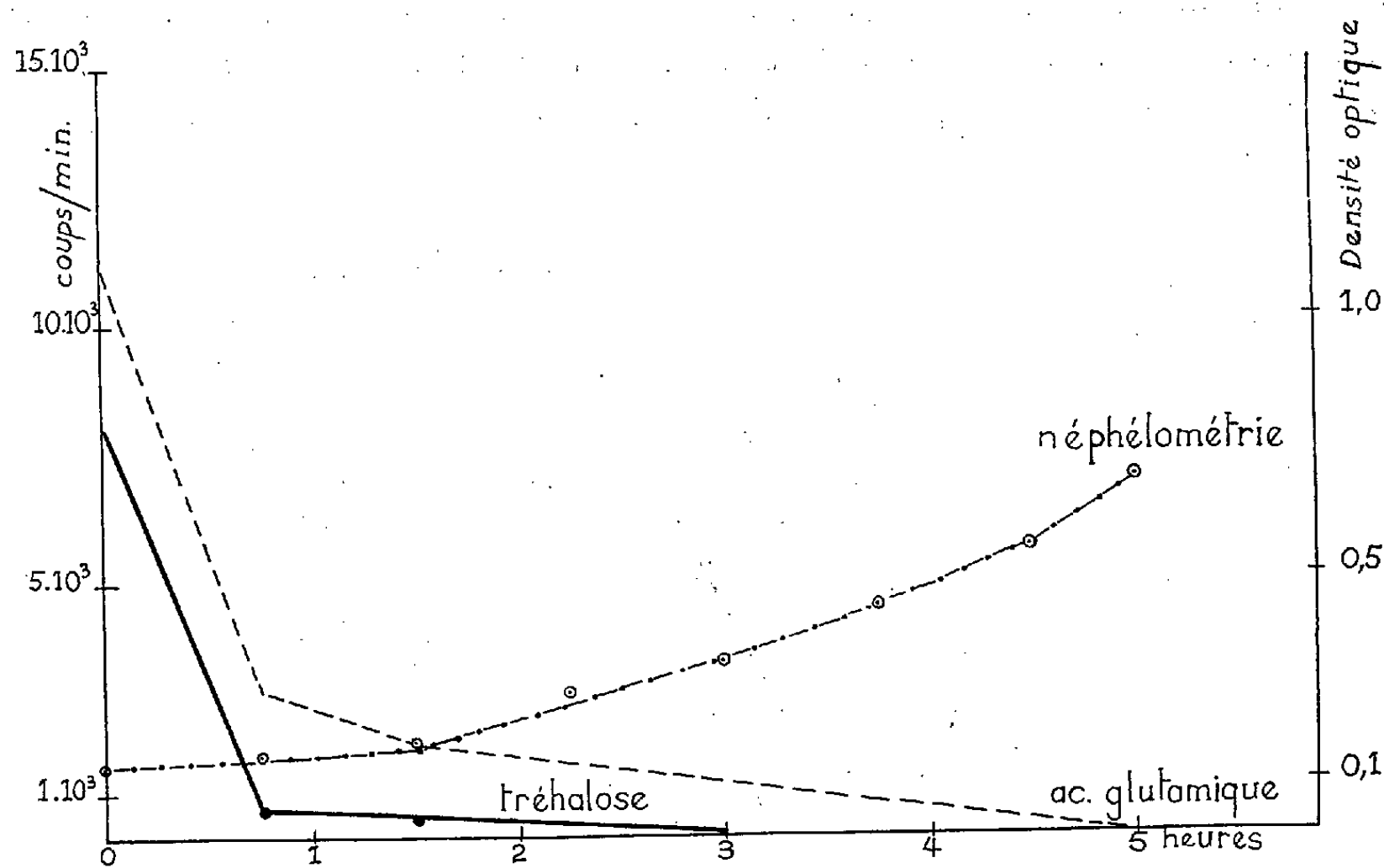


Fig. 2.

II. *Utilisation du tréhalose au cours de la croissance.* — On sait que le tréhalose s'accumule dans la levure qui se trouve dans des conditions non proliférantes (³). Nous nous sommes demandé si le tréhalose accumulé est consommé au cours de la croissance.

Nous avons incubé pendant 30 mn 1 mg de levure dans 10 ml de tampon phosphate M/50 à pH 6 en présence de $312 \mu\text{g}$ de glucose ^{14}C ($25 \mu\text{C}$), puis après centrifugation nous avons remis les cellules dans le milieu synthétique complet contenant 20 mg de glucose ordinaire.

La figure 2 rapporte la courbe de croissance et les variations de la radioactivité du tréhalose et de l'acide glutamique libres présents dans la levure.

On constate que le tréhalose accumulé dans la levure mise en condition non proliférante est utilisé au cours de la croissance et disparaît plus rapidement que l'acide glutamique.

III. *Pénétration du tréhalose dans la levure.* — Nous avons incubé la levure en milieu phosphate pH 6,0, M/100 en présence de 1 μ C de tréhalose 14 C, et dosé la radioactivité contenue dans les cellules. Au bout de 1 h, la pénétration du tréhalose est faible puisque la levure ne concentre le disaccharide que 32 fois. Si l'on adapte préalablement la levure au tréhalose par passages successifs sur un milieu de plus en plus riche en tréhalose, le tréhalose est concentré dans les cellules 646 fois.

CONCLUSIONS. — Alors que dans des conditions de non-prolifération la levure de boulangerie accumule le tréhalose libre, en croissance on ne trouve que des quantités infimes de ce composé, qui est d'ailleurs très rapidement métabolisé lorsqu'il existe.

Il reste à préciser si les systèmes enzymatiques formant le tréhalose existent au cours de la croissance et ne fonctionnent pas, ou s'ils existent seulement dans des conditions de non-prolifération. Enfin, en ce qui concerne l'adaptation de la levure au tréhalose, il semble que la pénétration du tréhalose dans les cellules soit le facteur limitant.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) E. CABIB et L. F. LELOIR, *J. Biol. Chem.*, 231, 1958, p. 259.

(2) J.-P. AUBERT et G. MILHAUD, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2451.

(3) J.-P. AUBERT et G. MILHAUD, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1943.

(4) W. E. TREVELYAN et J. S. HARRISON, *Biochem. J.*, 63, 1956, p. 23.

(5) M. LEMOIGNE, J.-P. AUBERT et J. MILLET, *Ann. Inst. Pasteur*, 87, 1954, p. 427.

(6) M. SOMOGYI, *J. Biol. Chem.*, 160, 1945, p. 61.

ENZYMOLOGIE. — *Influence de l'agitation des cultures microbiennes sur la production des enzymes protéolytiques.* Note (*) de MM. RÉMY RICHOU et RAOUL KOURILSKY, présentée par M. Gaston Ramon.

Lors de recherches antérieures ⁽¹⁾, nous avons étudié les conditions de culture les plus favorables à l'élaboration, par divers germes (*Proteus*, *Chr. prodigiosum*, *S. pyogenes*, *P. æruginosa*, *B. subtilis*), des enzymes protéolytiques (gélatinolytiques, fibrinolytiques). Nous avons pu constater qu'en améliorant les milieux et le mode de culture (atmosphère d'air et de 20 % de CO₂, par exemple), et en utilisant la température et le temps

Souche.	Mode de culture.	Temps de culture (jours).	Pouvoir		
			gélatino-lytique (unités).	fibrino-lytique (unités).	anti-dotique (unités).
<i>Proteus B.</i>	Non agité	2	+ 10- 50	—1	—1
	»	3	+ 50- 100	+ 1- 3	—1
	»	6	+ 100- 300	+ 3-10	—1
	»	8	+ 300- 500	+10-30	—1
	Agité	2	—10	—1	—1
	»	3	+ 10- 50	—1	—1
	»	6	+ 10- 50	—1	—1
	»	8	+ 10- 50	—1	—1
<i>P. æruginosa L.</i>	Non agité	2	—100	—1	—1
	»	5	+ 100- 300	—1	—1
	»	7	+ 300- 500	+ 3-10	—1
	»	9	+ 300- 500	+ 1- 3	—1
	Agité	2	+ 100- 300	+ 1- 3	—1
	»	5	+1000-2000	+ 3-10	—1
	»	7	+1000-2000	+10-30	—1
	»	9	+2000-3000	+10-30	—1
<i>B. Subtilis S.N.C.F.</i>	Non agité	4	+ 800-1000	+ 1- 3	—1
	»	6	+1000-2000	+ 3-10	—1
	»	7	+1000-2000	+ 3-10	+10-30
	»	8	+1000-2000	+ 3-10	+10-30
	Agité	4	+ 100- 300	—1	—1
	»	6	+ 100- 300	—1	—1
	»	7	+ 100- 300	—1	—1
	»	8	+ 100- 300	—1	—1
<i>Streptomyces albus.</i>	Non agité	2	—100	+ 1- 3	—1
	»	4	+1000-3000	+10-30	+ 3-10
	»	7	+5000-8000	+30-50	+30-50
	»	9	3000	+10-30	+ 3-10
	Agité	2	—100	—1	—1
	»	4	—100	+ 1- 3	—1
	»	7	+ 300- 500	+ 3-10	+ 1-3
	»	9	+ 800-1000	+ 3-10	+ 3-10

de culture optimale (7 jours à 26° pour certains germes), on obtient des filtrats de culture microbienne de plus en plus riches en enzymes protéolytiques.

Dans de nouveaux essais, nous avons examiné comparativement la production de ces enzymes et du principe antidotique par le *Proteus*, *Pseudomonas æruginosa*, *Bacillus subtilis* et *Streptomyces albus* cultivés à 26°, pendant des temps variables, en milieu non agité ou en milieu agité.

Le tableau ci-contre résume certains des résultats obtenus :

Il apparaît, à l'examen de ce tableau, que le *Proteus*, *B. subtilis* et *S. albus* sont capables d'élaborer l'enzyme gélatinolytique, aussi bien en milieu non agité qu'en milieu agité; toutefois, le pouvoir gélatinolytique des filtrats de culture non agitée est, selon les germes, de 3 à 10 fois plus élevé que celui des filtrats de culture agitée.

Le *Proteus* et *B. subtilis* se sont montrés incapables de produire l'enzyme fibrinolytique en milieu agité, alors que *P. æruginosa* et *S. albus* élaborent cette enzyme, aussi bien en milieu non agité qu'en milieu agité.

Le *Proteus* et *P. æruginosa* ne produisent le principe antidotique, ni en milieu non agité, ni en milieu agité, tandis que *B. subtilis* et *S. albus* élaborent des quantités plus importantes de ce principe en milieu non agité qu'en milieu agité.

L'agitation des cultures est donc défavorable à la production, soit des enzymes microbiennes, gélatinolytique et fibrinolytique, soit du principe antidotique.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) R. RICHOU et R. KOURILSKY, *Revue d'Immunologie*, 18, 1954, p. 140-179.

MICROBIOLOGIE. — *Caractérisation immunochimique de ribonucléoprotéines bactériennes*. Note (*) de MM. EMANOIL BARBU, JACQUES PANIJEL, PHILIPPE CAYEUX et ROBERT WAHL, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les particules ribonucléoprotéiques d'origines bactériennes très éloignées présentent une partie antigénique commune dont la nature et la signification sont discutées.

On sait que les bactéries contiennent un pourcentage important d'acide ribonucléique (ARN) (jusqu'à 30 % du poids sec). Divers auteurs ont récemment montré que cet ARN se trouve essentiellement sous forme de particules ribonucléoprotéiques (RNP), contenant environ 60 % d'ARN et définies par leurs caractéristiques de sédimentation à l'ultracentrifugeuse d'analyse ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾.

Nous nous sommes attachés, pour notre part, à étudier les propriétés immunologiques de ces RNP et à examiner notamment si ces formations constituaient une population spécifique au point de vue antigénique.

Les RNP ont été isolées, soit suivant une méthode analogue à celle de Tissières et Watson ⁽¹⁾, soit par une méthode de précipitation à l'aide de streptomycine sur laquelle nous reviendrons ultérieurement; qu'il suffise d'indiquer ici que cette méthode est particulièrement sélective et permet d'obtenir des préparations dont les caractères de sédimentation ne paraissent pas modifiés et qui présentent, au surplus, un degré de pureté élevé.

Des immun-sérums ont été obtenus par séries d'injections intraveineuses chez le Lapin.

Le pouvoir antigénique des RNP bactériennes a été étudié, soit qualitativement par l'épreuve du disque (ring test), soit quantitativement par la méthode suivante : A une quantité fixe d'immun-sérum on ajoute un volume constant de différentes dilutions de suspensions antigéniques contenant un taux d'ARN connu. Après séjour d'au moins 4 h à froid, on centrifuge et on lave les précipités spécifiques puis on dose l'ARN après extraction trichloracétique à 100° C.

RÉSULTATS. — A. *Par l'épreuve du disque (ring test)*. — Les sérums anti-RNP de *E. coli* B, de *Streptocoque* A₂₃, de *Streptocoque* D et de *Pneumocoque* donnent des réactions positives avec toutes les RNP bactériennes éprouvées : RNP de *E. coli* B, *Streptocoques* A₁₈, A₂₃, A₂₄, et A₃₀, *Streptocoque* D, *Pneumocoque*, *Clostridium butyricum* et *Pseudomonas æruginosa*.

B. *Par la méthode quantitative*. — Les tableaux I et II indiquent les pourcentages d'ARN retrouvés dans les précipités spécifiques lorsque les préparations de RNP de diverses origines sont mises, en concentration variable, en contact avec 1 ml de sérum anti-RNP.

TABLEAU I.

Sérum anti-RNP de E. coli B.

	µg d'ARN présents dans le mélange...	150.	300.	600.	1 200.	2 400.
% d'ARN précipité : avec les RNP de <i>E. coli B</i>		89	93	94	84	73
» » » » <i>P. æruginosa</i>		78	77	77	61	22
» » » » <i>Streptocoque A₂₃</i> ...		68	55	31	—	—
» » » » <i>Streptocoque D</i>		60	48	25	—	—
» » » » <i>C. butyricum</i>		40	21	—	—	—

TABLEAU II.

Sérum anti-RNP de Streptocoque A₂₃.

	µg d'ARN présents dans le mélange...	150.	300.	600.	1 200.
% d'ARN précipité : avec les RNP de <i>Streptocoque A₂₃</i> ...		92	83	68	45
» » » » <i>Streptocoque D</i>		70	73	59	32
» » » » <i>P. æruginosa</i>		35	13	5	3
» » » » <i>C. butyricum</i>		17	16	—	—

Ces résultats permettent de constater que les RNP se comportent comme de bons antigènes, que les précipités spécifiques sont solubles en excès d'antigène et que la quantité de RNP hétérologue précipitée est éminemment variable selon le couple antigène-anticorps utilisé.

Les surnageants des précipités obtenus en excès d'antigène avec des RNP hétérologues précipitent encore les RNP homologues. Ceci confirme l'existence de motifs antigéniques spécifiques dépendant du germe utilisé.

Mais, il existe également des motifs antigéniques communs à des RNP d'origines très éloignées. Ceux-ci pourraient être portés, soit par la partie protéique, soit par la partie ribonucléique des particules. En outre, il est possible qu'une communauté analogue existe entre RNP d'origine bactérienne et RNP préparées à partir d'autres organismes.

Enfin, nous ne pouvons exclure l'hypothèse selon laquelle une même bactérie comporterait plusieurs types différents de RNP dont la répartition éventuelle dépendrait des conditions de milieu ou du traitement subi par les bactéries (adaptation enzymatique, action d'un antibiotique, infection par le phage, irradiation ultraviolette, etc.).

Ces différents problèmes font l'objet d'expériences actuellement en cours.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) A. TISSIÈRES et J. D. WATSON, *Nature*, 182, 1958, p. 778.

(2) W. C. GILLCHRIEST et R. M. BOCK, *Microsomal Particles and Protein Synthesis*, R. B. Roberts, Editor Pergamon Press, 1958.

(3) E. H. COTA-ROBIES, A. G. MARR et E. H. WILSON, *J. Bact.*, 75, 1958, p. 243.

(Institut Pasteur, Paris.)

A 15 h 20 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 40 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1959.

Extraits du *Bulletin de la Société botanique de France*; t. 68, 4^e série, fasc. XXI, 1921 : *Le Sonchus Arvensis L. aux environs de Montpellier*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; t. 69, 4^e série, fasc. XXII, 1922 : *Contribution à l'étude des associations par le relevé floristique*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; t. 70, 4^e série, fasc. XXIII, 1923 : *A propos du Polystichum Oreopteris DC.*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; t. 73, 5^e série, fasc. II, 1926 : *L'association à Statice ovalifolia Poir. et Armeria maritima Wild. (Ile Madame)*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; t. 94, n^{os} 3-4, 1947 : *Les idées de E. Chateau sur les associations végétales*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; t. 100, n^{os} 7-9, 1953 : *Climax et gélivure. La chênaie gasconne*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; t. 101, n^{os} 7-9, 1954 : *Le cycle du Festuca spadicea L et la hêtraie*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT. Paris, Au Siège de la Société; 7 tirages à part 24 cm.

Extraits du *Progrès agricole et viticole*, 1927 : *Toujours les mauvaises herbes*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 1940 : *Les forêts du carburant*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 1941, n^{os} 25-26 : *Une très grave maladie de l'ail (Sclerotium cepivorum Berk)*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, M. GRAVAGNE; 1941, n^o 28 : *La graisse du haricot. La rouille des Pois chiches*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 1944 : *Bactériose radiculaire du salsifis (Tragopogon porrifolius L.)*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, P. BERNAUX; 1947 : *Substances dites hormones herbicides*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 1950 : *Les pâtures et la cartographie parcellaire. Indemnité de péréquation en oleiculture et Cartographie parcellaire de la végétation*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 1952 : *La lutte collective*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 1954 : *Réflexions sur le Roannais — et le cadastre viticole*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT. Montpellier; 10 tirages à part 24 cm.

Un aspect méconnu de la question du Mildiou, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT. Extrait du *Bulletin de la Société centrale d'agriculture et des comices agricoles du département de l'Hérault*. Montpellier, Charles Déhan, 1931; 1 fasc. 21 cm.

Lettre à un ami, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, 1935; 1 fasc. 22 cm.

Extraits des *Annales de l'École nationale d'agriculture de Montpellier*; t. XXIII, fasc. III-IV, 1935 : *Analyse critique du mémoire de G. de Bannes-Puygiron intitulé : Le valentinois méridional, esquisse phytosociologique*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; t. XXV, fasc. III-IV, 1939 : *Le déplacement d'azote et A propos de fasciation*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 1944 : *Le dépérissement des châtaigneraies cévenoles. Les appellations d'origine et le court-noué, masque physiologique. — Sur la portée pratique de la pédologie en matière de délimitation*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 6 tirages à part 24 cm.

(A suivre.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 JUILLET 1959.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **LOUIS HACKSPILL** signale à l'Académie la présence de M. **ALDEN BESTUL**, Physicien, Chef de service au « National Bureau of Standards » de Washington. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Castres (Tarn), le 13 juillet 1959, de M. **LOUIS ROY**, Correspondant pour la Section de Mécanique. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances.

M. le **PRÉSIDENT** dépose sur le Bureau de l'Académie une Médaille offerte par l'Institut des Parcs nationaux du Congo Belge et gravée à l'effigie de M. **VICTOR STRAELEN** à l'occasion de sa 25^e année de présidence de cet Institut.

M. **ANDRÉ DANJON** fait hommage à l'Académie ⁽¹⁾ du volume de l'Encyclopédie de la Pléiade consacré à « *la Terre* », auquel il a collaboré ainsi que M. **CHARLES MAURAIN**. Ce volume de 1756 pages, imprimé sur papier bible, comprend quatre parties principales : La Terre dans l'Espace, la Physique de la Terre, l'Écorce de la Terre, l'Histoire de la Surface terrestre. Il est complété par plusieurs index qui en facilitent l'emploi. Trente collaborateurs ont participé à sa rédaction sous la direction de M. **JEAN GOGUEL**.

M. **PAUL FOURMARIER** adresse en hommage à l'Académie un Mémoire intitulé : *Le granite et les déformations mineures des roches (schistosité, microplissement, etc.)*.

L'Académie est informée d'un **COLLOQUE INTERNATIONAL D'EMBRYOLOGIE**, organisé par le Comité de direction du « Journal of Embryology and Experimental Morphology », qui aura lieu à Paris, du 21 au 24 septembre 1959.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

- 1^o RICHARD BITTERLING. *Alexander von Humboldt*.
- 2^o Slovenská Akademia vied. P. L. KALANTAROV a L. R. NEJMAN. *Teoretické základy elektrotechniky*. II. diel. *Teória striedavých prúdov*.
- 3^o Id. L'UDOVÍT KNEPPO. *Základy teorie transduktorov*. — *Striedavé prúdy*.
- 4^o Id. N. P. BOGORODICKIJ, V. V. PASYNKOV, B. M. TAREJEV. *Elektrotechnické hmoty*.
- 5^o Id. JAROMÍR JAMBOR. *Chemické rozborý v stavebníctve*.
- 6^o VÁCLAV KUBELKA. *Tuky, oleje a emulze v koželužství*.
- 7^o Annales de l'Institut national de la recherche agronomique. Série A bis : *Annales de Physiologie végétale*. 1^{re} année, n^o 1.

(*) Séance du 15 juin 1959.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE. — *Influence de la nage à contre-courant sur le métabolisme de l'iode et le fonctionnement thyroïdien chez la Truite arc-en-ciel (Salmo Gairdnerii Rich)*. Note de MM. MAURICE FONTAINE et JACQUES LELOUP.

L'activité motrice résultant de la nage à contre-courant entraîne chez la Truite arc-en-ciel une déplétion du tissu musculaire en iode et, d'après certains critères, un hyperfonctionnement thyroïdien. Le rôle joué par la nage active du jeune Saumon en migration (*smolt*) dans l'hyperfonctionnement thyroïdien constaté à ce stade, par rapport au stade sédentaire (*parr*), est envisagé.

L'étude physiologique du comportement migratoire présente de nombreuses difficultés et notamment celle-ci : la physiologie d'un animal à un stade migratoire actif diffère de celle du stade sédentaire, d'abord par une évolution qui s'est déroulée dans le biotope choisi pendant sa sédentarité et qui atteint un certain état critique lors du déclenchement de la migration, mais aussi sans doute du fait de l'activité motrice qui accompagne cette migration.

Par exemple, le jeune Saumon à robe argentée migrant d'eau douce vers la mer au printemps (*smolt*) montre, par rapport au Saumon sédentaire et à robe rappelant celle de la Truite (*parr*), une hyperactivité thyroïdienne considérable ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾. De jeunes *parrs* capturés en hiver et placés en étang jusqu'au printemps présentent alors certaines modifications morphologiques qui rappellent beaucoup celles observées à la suite de la *smoltification*. Toutefois, la pigmentation mélanique du dos et des nageoires est plus accentuée chez ces *pseudo-smolts* d'étang que chez les *smolts* en migration. Cette *pseudo-smoltification* s'accompagne d'une hyperactivité thyroïdienne qui est toutefois moins accentuée que celle du *smolt* d'après certains critères ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾. Peut-on supposer que l'activité motrice, qui se manifeste, lors de la migration, par la nage du poisson dans le courant — et le plus souvent à contre-courant — (dans le cas du Saumon de l'Adour), accroît encore l'activation thyroïdienne résultant d'une évolution cyclique, indépendante du mouvement ? C'est pour répondre à une telle question que nous avons étudié l'influence de la nage à contre-courant dans un torrent artificiel sur le fonctionnement thyroïdien d'un jeune Salmonidé : la Truite arc-en-ciel (*Salmo Gairdnerii*).

Le dispositif expérimental est constitué par un aquarium de 1,80 m de long divisé dans le sens de la longueur en deux compartiments : l'un d'eau calme, l'autre d'eau courante. Un lit de graviers recouvre le fond des deux compartiments et la hauteur de l'eau

au-dessus de ce lit est de 10 cm environ. L'eau de l'aquarium s'écoule dans une grande cuve disposée en dessous du déversoir; de là elle est reprise par une pompe et envoyée dans une autre cuve identique, située à 1 m au-dessus de l'aquarium, d'où elle est dirigée vers le compartiment d'eau courante. La vitesse du courant ainsi produit, mesurée au moulinet électrique, est de 0,40 m/s au milieu de la veine liquide. Cet ensemble peut fonctionner en circuit fermé, cependant une arrivée d'eau fraîche permet de renouveler continuellement l'eau du circuit même si la pompe est arrêtée. La séparation entre les deux compartiments n'est pas hermétique à sa partie inférieure de telle sorte que l'eau du compartiment eau calme est renouvelée par le fond avec de l'eau provenant du compartiment eau courante; cependant, pour éviter une différence dans l'oxygénation de l'eau, des aérateurs sont disposés dans les deux compartiments.

Dans l'expérience dont les résultats sont exposés ci-dessous, 43 truites de 20 à 30 g, provenant du même élevage, sont réparties en deux lots placés dans chaque compartiment; elles sont nourries quotidiennement d'un mélange à parties égales de viande et de régime Sarb⁽⁴⁾. Le torrent artificiel fonctionne 11 h par jour; pendant ce temps l'éclairage des deux compartiments est identique : lumière du jour atténuée et lumière artificielle, ce qui a pour effet d'accentuer la tendance à la nage à contre-courant. Après 10 jours d'expérience tous les animaux reçoivent dans la cavité générale une dose traceuse de 5 μ C de ^{131}I et sont sacrifiés 24, 96 ou 188 h après l'injection, l'alimentation étant suspendue 36 h environ avant le sacrifice. La température de l'eau pendant l'expérience, réalisée en février, varie de 9 à 11°.

Les radioactivités du plasma, de la thyroïde et du muscle sont mesurées au compteur à scintillation. Le dosage de l'iode stable est effectué selon la méthode catalytique⁽⁵⁾. L'iode hormonal radioactif ou stable du plasma est évalué après précipitation des protéines par l'acide trichloracétique à 20 %.

Les valeurs relatives à la radioactivité de la thyroïde et du plasma sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Temps après l'injection de ^{131}I (h.).	^{131}I dans la thyroïde (% de la dose injectée).		^{131}I total par gramme de plasma (% de la dose injectée).		Rapport de conversion.	
	C (*).	T (*).	C.	T.	C.	T.
24...	3,01 \pm 0,44 (**)	5,85 \pm 1,55	7,88 \pm 1,00	12,63 \pm 1,20	1,24	0,50
	(⁸) (***)	(⁷)				
96...	5,15 \pm 1,08	6,52 \pm 1,00	2,59 \pm 0,74	2,19 \pm 0,06	1,15	1,22
	(⁸)	(⁷)				
188...	4,13 \pm 1,00	7,58 \pm 1,02	0,21 \pm 0,06	0,77 \pm 0,28	3,00	2,50
	(⁷)	(⁶)				

(*) C, eau calme; T, torrent.

(**) Erreur standard de la moyenne.

(***) Nombre d'animaux.

On constate, aux trois temps étudiés, une fixation du radioiode dans la thyroïde plus élevée chez les truites en eau courante. La disparition du ^{131}I du plasma semble un peu plus rapide chez les poissons en eau calme. Enfin, bien qu'il n'y ait aucune différence nette entre les deux lots dans le rapport de conversion (^{131}I organique plasmatique/ ^{131}I plasmatique total), soulignons que l'iode hormonal marqué, exprimé en pourcentage de la dose injectée, est trois fois supérieur (0,02 %/g au lieu de 0,006 %/g) chez les animaux dans le courant au temps 188 h.

Le dosage de l'iode stable (^{127}I) dans le plasma révèle (tableau II) chez les animaux actifs (torrent) une augmentation nette de l'iode total qui passe de $28,6 \mu\text{g}$ d'iode pour 100 g de plasma à $40,4 \mu\text{g}$. En valeur absolue cette augmentation est surtout due à celle de l'iode minéral qui représente dans les deux lots plus de 90 % de l'iode total du plasma.

TABLEAU II.

Teneur en ^{127}I du plasma (μg pour 100 g).

	Iode total.	I minéral.	I lié aux protéines.	% lié aux protéines.
C.....	$28,6 \pm 11$	$26,6 \pm 10,5$	$2,00 \pm 0,47$	7,00
T.....	$40,4 \pm 12,6$	$37,7 \pm 12,1$	$2,70 \pm 0,55$	6,68

Cependant, l'iode hormonal est également plus élevé chez les truites en nage active $2,7 \mu\text{g}$ au lieu de $2 \mu\text{g}$ chez les témoins. Par suite, des variations individuelles importantes, les différences observées pour les divers paramètres de l'iode plasmatique ne sont pas statistiquement significatives, mais des résultats identiques ont été retrouvés dans deux autres séries expérimentales réalisées, à la même température, mais à l'obscurité et avec des durées de séjour dans le courant différentes. L'augmentation de l'iode minéral du plasma semble avoir pour origine tout au moins en partie, une déplétion du muscle en cet élément. En effet, le rapport des concentrations en radioiode du muscle et du plasma (tableau III) est toujours plus faible chez les truites dans le courant quel que soit le temps après l'injection et la différence entre les deux groupes est hautement significative ($P < 0,01$). Si l'on considère que ce rapport reflète vraisemblablement la répartition de l'iode stable entre le muscle et le plasma, il est possible, à partir des valeurs de l'iodémie, de calculer la teneur en ^{127}I du muscle qui serait respectivement de $1,82$ et de $1,52 \mu\text{g}$ d'iode pour 100 g de muscle chez les truites témoins et les truites dans le torrent.

TABLEAU III.

Temps après l'injection de ^{131}I (h).	Valeur du rapport $\frac{^{131}\text{I} \text{ par gramme de muscle} \times 100}{^{131}\text{I} \text{ par gramme de plasma}}$	
	C.	T.
24.....	6,2	4,25
96.....	5,65	3,9
188.....	7,1	4,25
Moyenne.....	$6,30 \pm 0,53$	$4,14 \pm 0,23$

La fixation plus élevée du radioiode dans la thyroïde des truites dans le courant, conjuguée avec une iodémie plus forte, semble traduire une augmentation de la quantité d'iode stable concentrée par la glande et vraisemblablement de la quantité d'hormone sécrétée par celle-ci. L'augmentation de l'iode hormonal stable du plasma et celle de l'iode hormonal

marqué au temps 188 h plaide en faveur de cette interprétation. Par quel mécanisme cette hypersécrétion hormonale est-elle déterminée ? Il est possible d'envisager, chez les poissons en nage active et dans un premier temps, une consommation accrue d'hormone thyroïdienne entraînant une diminution de la teneur du plasma en cette hormone, laquelle provoque par relais hypophysaire une stimulation de l'activité thyroïdienne dont les effets dépassent bientôt les conséquences d'un catabolisme accéléré. En effet, Escobar del Rey et Morreale de Escobar (6) ont montré qu'un exercice musculaire d'une durée de 12 h détermine chez le rat thyroïdectomisé accoutumé à cet exercice une vitesse de disparition de la thyroxine marquée très supérieure à celle mesurée chez les rats thyroïdectomisés maintenus au repos et ayant subi ou non antérieurement un entraînement à l'exercice musculaire.

Les résultats obtenus permettent donc d'envisager favorablement l'hypothèse selon laquelle l'activité motrice du smolt au cours de la migration est l'un des facteurs de l'hyperactivité thyroïdienne observée à ce stade. En effet, on observe chez le *smolt* par rapport aux stades sédentaires, *parr* et *parr smoltifié*, des modifications analogues à celles mises en évidence chez la Truite dans le torrent :

1. Fixation thyroïdienne du radioiode généralement plus élevée accompagnée d'une augmentation de la teneur en iode (^{127}I) total, minéral et hormonal du plasma (2) traduisant une sécrétion hormonale plus importante.

2. Diminution significative du rapport ^{131}I du muscle/ ^{131}I du sang (résultats inédits) à rapprocher de celle observée pour le chlore (7).

Sans exclure l'intervention à peu près certaine d'autres facteurs hormonaux et nerveux, le rôle de la sécrétion thyroïdienne dans le déterminisme de la migration d'avalaison du jeune Saumon pourrait être ainsi schématisé :

- 1° Dans un premier stade l'hyperactivité d'origine thyroïdienne, ou plus probablement hypothalamo-hypophysaire (4), qui accompagne la *smoltification*, détermine selon une hypothèse émise antérieurement (4) une agitation motrice qui représenterait la première étape de la migration et entraînerait le *smolt* à quitter le fond de la rivière pour venir nager en pleine eau. Cette hypothèse est étayée par plusieurs travaux montrant une relation entre la sécrétion thyroïdienne et l'activité des Poissons. C'est ainsi que l'immersion, dans un bain de phénylthiourée, qui inhibe la synthèse de thyroxine, de civelles présentant un rhéotropisme positif, le fait disparaître chez la plupart des animaux expérimentés (8). Au contraire, l'immersion de Cyprins ou de très jeunes Saumons dans un bain de thyroxine augmente l'activité et la sensibilité des premiers à un stimulus électrique et provoque une réponse plus rapide des seconds à la stimulation par un courant d'eau (9).

- 2° Dans un deuxième stade, le *smolt* nageant en pleine eau est entraîné

par les crues printanières et l'agitation motrice entretenue par sa lutte dans le courant détermine une accentuation de l'hyperfonctionnement thyroïdien et simultanément une perturbation dans l'équilibre des iodures entre le muscle et le sang.

- (¹) M. FONTAINE, J. LELOUP et M. OLIVEREAU, *Arch. Sc. physiol.*, 6, 1952, p. 83.
- (²) M. FONTAINE et J. LELOUP, à paraître au *Z. Vergl. Physiol.*
- (³) M. FONTAINE et J. LELOUP, *Arch. Sc. Physiol.*, 1959 (sous presse).
- (⁴) Composition du régime Sarb : semoule et issues de blé, poisson, soya, composés vitaminés (vitamines A, D₃, B et B₂), farine de luzerne.
- (⁵) F. LACHIVER et J. LELOUP, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1128.
- (⁶) F. ESCOBAR DEL REY et G. MORREALE DE ESCOBAR, *Acta endocrinol.*, 23, 1956, p. 400.
- (⁷) M. FONTAINE, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2477.
- (⁸) M. FONTAINE, *J. Cons. Inter. explor. mer*, 15, 1948, p. 284.
- (⁹) W. S. HOAR, M. H. A. KEENLEYSIDE et R. G. GOODALL, *Canad. J. Zool.*, 33, 1955, p. 428.

(Laboratoire de Physiologie
du Muséum national d'Histoire naturelle, Paris.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Estimation de la corrélation d'une fonction aléatoire non stationnaire.* Note (*) de MM. JOSEPH KAMPÉ DE FÉRIET et FRANÇOIS N. FRENKIEL.

1. Les fonctions aléatoires $f(t, \omega)$ $t \in \mathbb{R}$, $\omega \in \Omega$, considérées ici, satisfont les conditions : (H_1) $f(t, \omega)$ mesurable $m \times \mu$, m mesure de Lebesgue sur \mathbb{R} , μ mesure de probabilité sur Ω ; (H_2) $f(t, \omega) \in L^4(\Omega)$ pour tout $t \in \mathbb{R}$; (H_3) la covariance $\Gamma(t, s) \in L(\Delta^2)$ pour tout domaine borné $\Delta^2 \subset \mathbb{R}^2$; (H_4) le moment du 4^e ordre $M(t_1, s_1, t_2, s_2) \in L(\Delta^4)$ pour tout domaine borné $\Delta^4 \subset \mathbb{R}^4$.

Lorsque la fonction aléatoire correspond à un phénomène physique, dans une expérience, on ne connaît un échantillon $f(t, \omega_0)$ (ω_0 fixe dans Ω) de cette fonction que pour un intervalle fini $0 \leq t \leq T$. Notre point de départ sera donc la *corrélation* d'un échantillon tronqué, que nous définissons par

$$(1) \quad \begin{cases} |h| \leq T, & \rho_T(h, \omega_0) = \frac{1}{T} \int_{\frac{|h|}{2}}^{T - \frac{|h|}{2}} f\left(t - \frac{h}{2}, \omega_0\right) f\left(t + \frac{h}{2}, \omega_0\right) dt, \\ |h| \geq T, & \rho_T(h, \omega_0) = 0. \end{cases}$$

En vertu de (H_1) et (H_2) , le théorème de Fubini-Tonelli prouve que cette corrélation existe pour presque tout échantillon; c'est une fonction définie positive, uniformément continue de h .

Nous appellerons *corrélation* de la fonction aléatoire tronquée :

$$f_T(t, \omega) = f(t, \omega), \quad 0 \leq t \leq T; \quad = 0, \quad t < 0, \quad t > T,$$

la *moyenne* des corrélations aléatoires définies par (1)

$$(2) \quad \begin{cases} |h| \leq T, & R_T(h) = \overline{\rho_T(h, \omega)} = \frac{1}{T} \int_{\frac{|h|}{2}}^{T - \frac{|h|}{2}} \Gamma\left(\xi - \frac{h}{2}, \xi + \frac{h}{2}\right) d\xi, \\ |h| \geq T, & R_T(h) = \overline{\rho_T(h, \omega)} = 0. \end{cases}$$

La *variance* de la corrélation aléatoire a pour expression

$$(3) \quad \overline{[\rho_T(h, \omega) - R_T(h)]^2} = \frac{1}{T^2} \int_{\frac{|h|}{2}}^{T - \frac{|h|}{2}} \int_{\frac{|h|}{2}}^{T - \frac{|h|}{2}} G(\xi, \eta, h) d\xi d\eta,$$

$$G = M\left(\xi - \frac{h}{2}, \xi + \frac{h}{2}, \eta - \frac{h}{2}, \eta + \frac{h}{2}\right) - \Gamma\left(\xi - \frac{h}{2}, \xi + \frac{h}{2}\right) \Gamma\left(\eta - \frac{h}{2}, \eta + \frac{h}{2}\right).$$

En particulier si la fonction aléatoire est *normale*,

$$(4) \quad \overline{[\rho_T(0, \omega) - R_T(0)]^2} = \frac{1}{T^2} \int_0^T \int_0^T \Gamma(\xi, \eta)^2 d\xi d\eta.$$

Ceci étant, nous définirons la *corrélation de la fonction aléatoire* par

$$(5) \quad R(h) = \lim_{T \rightarrow +\infty} R_T(h)$$

chaque fois que *cette limite existe*.

Cette fonction a bien toutes les propriétés d'une corrélation; étant définie positive et uniformément continue elle est la transformée de Fourier-Stieltjes d'une fonction monotone non décroissante, qui définit ainsi le *spectre d'énergie* de la fonction aléatoire.

Comme il est classique $R(h)$ existe lorsque la fonction aléatoire est *stationnaire*, c'est-à-dire $\Gamma(t, s) = \Gamma(t-s)$; on a

$$R_T(h) = \left(1 - \frac{|h|}{T}\right) \Gamma(h), \quad |h| \leq T; \quad = 0, \quad |h| \geq T, \quad R(h) = \Gamma(h).$$

Mais $R(h)$ peut exister pour des fonctions non stationnaires; si l'on pose

$$(6) \quad \Gamma\left(\xi - \frac{h}{2}, \xi + \frac{h}{2}\right) = \Psi(\xi, h).$$

l'existence de la limite dépend de l'allure de Ψ quand $\xi \rightarrow +\infty$; par exemple, si

$$\lim_{\xi \rightarrow +\infty} \Psi(\xi, h) = A(h),$$

on a

$$R(h) = A(h).$$

La covariance

$$\Gamma(t, s) = \frac{t}{s}, \quad t \leq s; \quad = \frac{s}{t}, \quad t \geq s,$$

rentre dans ce cas; on a

$$R_T(h) = 1 - \frac{|h|}{T} + \frac{|h|}{T} \log \frac{|h|}{T}, \quad |h| \leq T; \quad R(h) = 1.$$

On pourrait dire que les fonctions aléatoires de ce type sont *asymptotiquement stationnaires*.

2. Un des cas les plus intéressants, pour les applications physiques, est celui où Ψ est périodique en ξ ; la *covariance est périodique*, la période correspondant à une translation parallèle à la diagonale $t = s$:

$$\Gamma(t + \tau, s + \tau) = \Gamma(t, s).$$

On a alors

$$(7) \quad R(h) = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \Gamma(\xi, \xi + |h|) d\xi.$$

Dans ce cas on peut *estimer* $R(h)$, quand on connaît q échantillons sur un intervalle $[0, N\tau]$; *a* : on calcule $\rho_N(h, \omega_j)$ (nous supposons $\tau = 1$) pour chacun des q échantillons; *b* : on estime $R_N(h)$ par

$$(8) \quad \hat{R}_N(h) = \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q \rho_N(h, \omega_j)$$

le nombre q nécessaire pour que $\hat{R}_N(h)$ soit une bonne estimation dépend essentiellement de la dispersion définie par (3); c : on estime $R(h)$ par

$$(9) \quad \hat{R}(h) = \hat{R}_N(h) \quad \text{pour } |h| \leq H.$$

La valeur de cette estimation est fixée par

$$(10) \quad |R(h) - R_N(h)| \leq A \frac{k}{N} \quad \text{pour } k-1 \leq |h| \leq k,$$

où k est un entier et $A = \sup_{0 \leq \xi \leq 1} \Gamma(\xi, \xi)$.

3. Nous avons appliqué cette méthode au cas de la fonction considérée par N. Wiener ⁽¹⁾.

$$(11) \quad V(t, \omega) = X_n(\omega) \quad (n-1 \leq t < n; n = 1, 2, \dots),$$

les X_n étant des variables aléatoires indépendantes, prenant avec une probabilité $1/2$ les valeurs $+1$ et -1 ; on a

$$(12) \quad \Gamma(t, s) = \overline{X_m X_n} = \delta_{m,n} \quad (m-1 \leq t < m, n-1 \leq s < n).$$

La corrélation $\rho_N(h, \omega)$ est représentée par une ligne polygonale, dont les $2N+1$ sommets ont pour abscisses $|h| = 0, 1, \dots, N$ et pour ordonnées $Y_{N,0}, Y_{N,1}, \dots, Y_{N,N}$. On a $Y_{N,0} = 1$, $Y_{N,N} = 0$, les ordonnées

$$(13) \quad Y_{N,k} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N-k} X_j X_{j+k} \quad (k = 1, 2, \dots, N-1)$$

étant des variables aléatoires distribuées selon une loi binomiale avec

$$(14) \quad \bar{Y}_{N,k} = 0, \quad \bar{Y}_{N,k}^2 = \frac{N-k}{N^2}.$$

Pour presque tout échantillon

$$(15) \quad \lim_{N \rightarrow +\infty} \rho_N(h, \omega) = R(h) = 1 - |h|, \quad |h| \leq 1; \quad = 0, \quad |h| \geq 1.$$

uniformément sur tout intervalle $|h| \leq H$.

4. Pour construire des échantillons de la fonction de Wiener nous avons employé une table de nombres aléatoires ⁽²⁾ en remplaçant les chiffres pairs par $+1$ et les impairs par -1 . Nous trouvons les valeurs suivantes pour $\bar{Y}_{N,k}$:

N.....	40	80	120	160	200
q.....	500	200	100	100	100
k=1.....	-0,0041	-0,0026	-0,0047	-0,0023	-0,0053
k=2.....	+0,0053	+0,0040	+0,0143	+0,0033	+0,0054
k=3.....	+0,0066	+0,0071	+0,0087	+0,0081	+0,0073
k=4.....	+0,0083	+0,0036	+0,0095	+0,0061	+0,0072

Ces valeurs peuvent être comparées à la valeur théorique $\bar{Y}_{N,k} = 0$. Les valeurs expérimentales obtenues pour $\bar{Y}_{N,k}^2$ sont comparées aux

valeurs théoriques (14) dans le tableau suivant (les valeurs théoriques entre parenthèses).

N.....	40	80	120	160	200
q.....	500	200	100	100	100
k=1.....	0,0253 (0,0244)	0,0125 (0,0123)	0,0094 (0,0083)	0,0074 (0,0062)	0,0066 (0,0055)
k=2.....	0,0231 (0,0238)	0,0125 (0,0122)	0,0076 (0,0082)	0,0061 (0,0062)	0,0048 (0,0050)
k=3.....	0,0232 (0,0231)	0,0121 (0,0120)	0,0074 (0,0081)	0,0059 (0,0051)	0,0043 (0,0049)
k=4.....	0,0198 (0,0225)	0,0089 (0,0119)	0,0065 (0,0081)	0,0038 (0,0061)	0,0035 (0,0049)

De ces tableaux on tire, à titre d'exemple, notre estimation de $R(h)$ (pour $N = 40$, $q = 500$)

$$\hat{R}(h) = 1 - 1,0041 |h|, \quad |h| \leq 1.$$

qu'on peut comparer à la valeur exacte (15).

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) NORBERT WIENER, *The Fourier Integral*, Cambridge University Press, 1933, p. 151-153.

(2) M. G. KENDALL et B. B. SMITH, *Random Sampling Numbers*, Cambridge University Press, 1939.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un théorème remarquable de M. Malliavin.*

Note de M. PAUL KOOSIS, présentée par M. Paul Montel.

Récemment ⁽¹⁾, ⁽²⁾, M. Malliavin a démontré qu'il existe des fonctions mesurables, bornées sur la droite, pour lesquelles la synthèse spectrale n'est pas valable. Le lemme suivant occupe une place importante dans ses raisonnements :

Il existe une fonction réelle $f(t)$, périodique de période 2π , telle que

$$p_n(u) = (1/2\pi) \int_{-\pi}^{\pi} e^{int} e^{-iuf(t)} dt$$
satisfasse à l'inégalité

$$\int_{-\infty}^{\infty} |p_n(u)| \cdot |u| du < \infty.$$

Dans cette Note, nous donnons une démonstration de ce lemme qui nous semble plus simple que celle de Malliavin ⁽²⁾ et qui élargit la classe des fonctions $f(t)$ pour lesquelles la propriété énoncée est connue.

Prenons $f(t) = \sum_{s=1}^{\infty} \alpha_s \sin \lambda_s t$ où les α_s sont réels, $\sum_{s=1}^{\infty} |\alpha_s| < \infty$, et les λ_s sont des entiers tendant vers l'infini.

Posons $J_n(x) = (1/2\pi) \int_{-\pi}^{\pi} e^{int} e^{-ix \sin t} dt$, on a

$$(1) \quad \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(x) e^{-int} = e^{-ix \sin t},$$

et donc

$$(2) \quad p_n(u) = \sum_{n_1 \lambda_1 + \dots + n_s \lambda_s + \dots = n} (J_{n_1}(\alpha_1 u) J_{n_2}(\alpha_2 u) \dots)$$

Soit E l'ensemble des suites d'entiers $m = (m_1, m_2, m_3, \dots)$ dont tous les termes sauf un nombre fini s'annulent, et qui vérifient $\sum m_s \lambda_s = 0$. Pour chaque $s \geq 1$ soit $L_s = (L_{s1}, L_{s2}, \dots)$ une suite dans E dont les $s-1$ premiers termes s'annulent, et dont le $s^{\text{ième}}$ est positif, mais aussi petit que possible. Pour chaque $m \in E$ il existera alors des entiers *uniques* r_1, r_2, \dots , tels que $m_1 = r_1 L_{11}$, $m_2 = r_2 L_{22} + r_1 L_{12}$, $m_3 = r_3 L_{33} + r_2 L_{23} + r_1 L_{13}$, etc.

Posons $\lambda_1 = 1$. D'après (2), on aura

$$(3) \quad |p_n(u)| \leq \sum_{r_1, r_2, \dots} (|J_{r_1 L_{11} + n}(\alpha_1 u)| \cdot |J_{r_2 L_{22} + r_1 L_{12}}(\alpha_2 u)| \dots) \leq \prod_{r=1}^{\infty} C(s),$$

où

$$C(s) = \sup_m \sum_r |J_{r L_{ss} + m}(\alpha_s u)|.$$

Après différentiation et application du théorème de Parseval, (1) donne

$$(4) \quad \sum_n n^2 |J_n(x)|^2 = x^2.$$

(L'utilité de cette formule m'a été signalée par M. C. Herz; d'autres estimations suffiraient à sa place.) Si m est un entier donné, soit m_0 la valeur la plus petite en module de l'expression $r L_{ss} + m$, r entier. De (4), nous avons par l'inégalité de Cauchy :

$$\sum_r |J_{r L_{ss} + m}(x)| \leq |J_{m_0}(x)| + |x| \sqrt{\frac{2}{\left(\frac{1}{2} L_{ss}\right)^2} + \frac{2}{\left(\frac{3}{2} L_{ss}\right)^2} + \dots} \leq |J_{m_0}(x)| + \frac{A|x|}{L_{ss}},$$

A étant une constante absolue. Pour x et n quelconques, $|J_n(x)| \leq 1$; de plus, il existe des nombres positifs a, b, ρ , $a < b$ et $\rho < 1$, tels que $|J_n(x)| \leq \rho$, $a \leq |x| \leq b$, quel que soit n . [Pour $n = 0$, c'est une conséquence de $J_0(0) = 1$, $J'_0(0) = 0$, $J''_0(0) < 0$; cela s'étend aux autres valeurs de n par (4)]. Ces estimations donnent

$$(5) \quad \begin{cases} C(s) \leq 1 + \frac{A|\alpha_s u|}{L_{ss}\rho}, & s \text{ et } u \text{ quelconques,} \\ C(s) \leq \rho \left(1 + \frac{A|\alpha_s u|}{L_{ss}\rho}\right), & a \leq |\alpha_s u| \leq b. \end{cases}$$

Posons maintenant $\inf_s L_{ss} = L$, et précisons les valeurs de α_s par $A\alpha_s/\rho = s^{-\gamma}$, γ étant une constante > 1 . L'insertion des estimations (5) dans (3) donne

$$(6) \quad |p_n(u)| \leq \rho^B |u|^{\frac{1}{\gamma}} \prod_1^{\infty} \left(1 + \frac{|u|}{L s^{\gamma}}\right),$$

B désignant une constante indépendante de L . Le logarithme du produit infini de (6) s'exprime par une intégrale de Stieltjes; en l'intégrant par parties, on trouve une expression inférieure à

$$\int_0^{\infty} \frac{\gamma |u|}{L} \frac{ds}{s^{\gamma} + \frac{|u|}{L}} = \frac{\gamma |u|^{\frac{1}{\gamma}}}{L^{\frac{1}{\gamma}}} \int_0^{\infty} \frac{d\tau}{\tau^{\gamma} + 1} = \frac{C |u|^{\frac{1}{\gamma}}}{L^{\frac{1}{\gamma}}},$$

C étant un nombre indépendant de u et de L .

Avec ceci, on a enfin

$$|p_n(u)| \leq \exp\left(CL^{-\frac{1}{\gamma}} - B \log \frac{1}{\rho}\right) |u|^{\frac{1}{\gamma}},$$

ce qui sera $\leq e^{-K|u|^{1/\gamma}}$ avec $K > 0$ (prouvant ainsi le lemme) dès que L sera assez grand. Mais la relation $\sum_s L_{sk} \lambda_k = 0$ montre que

$$L_{ss} \geq \lambda_s^{-1} \text{PGDC}(\lambda_{s+1}, \lambda_{s+2}, \dots),$$

de sorte que $L_{ss} \geq L$ pour tout s si $\lambda_s = L^{s-1}$.

Kahane a prouvé dans ⁽³⁾ par des méthodes probabilistes qu'il existe des fonctions $f(t)$ jouissant de la propriété du lemme qui ne présentent que des lacunes de Hadamard dans leurs séries de Fourier. Le calcul que nous venons de faire en donne des exemples explicites.

⁽¹⁾ P. MALLIAVIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1756.

⁽²⁾ P. MALLIAVIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2155.

⁽³⁾ J. P. KAHANE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2943.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Comportement des transformations analytiques des surfaces de Riemann sur la frontière de Martin.* Note (*) de MM. CORNELIU CONSTANTINESCU et AUREL CORNEA, présentée par M. Paul Montel.

On généralise les théorèmes classiques de Fatou-Nevanlinna, Riesz-Lusin-Priwaloff et Löwner, sur le comportement à la frontière des fonctions analytiques dans un cercle, pour le cas des transformations analytiques des surfaces de Riemann munies d'une frontière de Martin et l'on donne quelques applications de ces théorèmes à la classification des surfaces de Riemann.

1. Nous désignerons partout par R une surface de Riemann qui possède une fonction de Green, par Δ sa frontière de Martin, par Δ_1 la partie minimale de Δ , par \hat{R} l'espace métrique compact $R \cup \Delta$ et par K_s la fonction de Martin associée au point $s \in \Delta$ ⁽¹⁾. Pour toute fonction harmonique positive u sur R et pour tout ensemble fermé $F \subseteq R$, soit u_F la fonction sur R définie par la relation

$$u_F(p) = \inf \{ S(p) \mid S \text{ harmonique et positive sur } R, S \geq u \text{ sur } F \}.$$

Considérons une transformation analytique f de R dans une surface de Riemann R' arbitraire (compact ou non, possédant ou non une fonction de Green). Si R' n'a pas de fonction de Green, on introduit une frontière de Martin Δ' d'une manière naturelle, en écartant de R' un disque arbitraire; Δ' ainsi obtenu ne dépend pas du disque écarté. \hat{R}' sera l'espace métrique compact $R' \cup \Delta'$. Pour $s \in \Delta_1$ nous désignerons par

$$\hat{M}'(s) = \cap \{ \overline{f(G)} \mid G \text{ ouvert de } R, (K_s)_{R-G} \neq K_s \}.$$

Ici $\overline{f(G)}$ est la fermeture de $f(G)$ dans \hat{R}' . On démontre que $\hat{M}'(s)$ est un fermé connexe non vide de \hat{R}' . Soit $\mathcal{T}(f)$, le sous-ensemble des points $s \in \Delta_1$ pour lesquels $\hat{M}'(s)$ se réduit à un seul point et \hat{f} la fonction (de Fatou) ($\hat{f} : \mathcal{T}(f) \rightarrow \hat{R}'$) définie par $\hat{f}(s) = \hat{M}'(s)$: a. \hat{f} est une fonction mesurable Borel; b. $\hat{f}(s)$ est un point asymptotique de f en s (s est, comme tous les points de Δ_1 , accessible); c. Si F est un fermé de R de sorte que $s \in \overline{F}$ et $(K_s)_F = K_s$, alors il y a dans F une suite $\{p_n\}$, $p_n \rightarrow s$, ainsi que $f(p_n) \rightarrow \hat{f}(s)$.

2. Soit ω_R la mesure canonique de Martin sur Δ_1 associée à la fonction harmonique identique à 1 sur R . L'expression *presque partout sur Δ_1* sera employée relativement à la mesure ω_R . Pour la fonction \hat{f} , on démontre un théorème analogue au théorème de Fatou-Nevanlinna.

THÉORÈME. — Si R' possède une fonction de Green, \hat{f} est définie presque partout sur Δ_1 , c'est-à-dire $\omega_R(\Delta_1 - \mathcal{T}(f)) = 0$. Si R' ne possède pas de fonction de Green, mais f est Lindelöfienne ⁽²⁾, \hat{f} est aussi définie presque partout sur Δ_1 .

Nous dirons qu'un ensemble $\hat{A}' \subset R'$ est polaire, s'il existe pour chaque disque Ω' de R' une fonction S' surharmonique, positive sur $R' - \Omega'$ ayant la limite ∞ en tous les points de $\hat{A}' - \Omega'$. Sont ensembles polaires : *a.* tout point de R' ; *b.* $\Delta' - \Delta'_1$; *c.* si R' possède une fonction de Green, tout ensemble de Δ'_1 de mesure $\omega_{R'}$ nulle, en particulier les points $s' \in \Delta'_1$ pour lesquels $K_{s'}$ n'est pas bornée; *d.* si R' ne possède pas de fonction de Green, toute la frontière Δ' de R' . Le théorème suivant est l'analogue du théorème de Riesz-Lusin-Priwaloff.

THÉORÈME. — *Si pour un ensemble $A \subseteq \mathcal{F}(f)$, $\hat{f}(A)$ est contenu dans un ensemble polaire, alors A est de mesure ω_R nulle.*

Nous supposons maintenant que R' possède une fonction de Green et la frontière de Martin pour R et R' a été construite en normant les fonctions de Martin K_s sur R , respectivement $K_{s'}$ sur R' , au point p_0 , respectivement $f(p_0)$. L'analogue du lemme de Löwner s'énonce :

THÉORÈME. — *Soit A, A' des ensembles mesurables selon Borel sur Δ_1 , respectivement sur Δ'_1 . Si toutes les limites de f en A sont contenues dans A' , alors $\omega_R(A) \leq \omega_{R'}(A')$. Si pour tous les points s de A où \hat{f} est définie, $\hat{f}(s) \in A'$, alors $\omega_R(A) \leq \omega_{R'}(A')$.*

Pour R' et f arbitraires on a :

THÉORÈME. — *Presque partout sur Δ_1 , ou bien $\hat{M}'(s)$ se réduit à un point et alors \hat{f} est définie en s , ou bien $\hat{M}'(s) = \hat{R}'$ et, pour chaque voisinage \hat{G} de s , f omet dans $\hat{G} \cap R$ tout au plus un ensemble polaire de R' .*

3. Si R est le cercle $|z| < 1$, la frontière de Martin coïncide avec la frontière euclidienne et ω_R avec la mesure de Lebesgue sur $|z| = 1$. Nous dirons qu'un point $\hat{p}' \in \hat{R}'$ est point limite angulaire de f en $e^{i\theta}$ si

$$\hat{p}' = \lim_{z \rightarrow e^{i\theta}} f(z), \quad \lim_{z \rightarrow e^{i\theta}} \left| \arg \frac{z - e^{i\theta}}{e^{i\theta}} \right| < \frac{\pi}{2}$$

et désignerons par f^* la fonction $f^*(e^{i\theta}) = \hat{p}'$. Si R' est la sphère de Riemann ($|\omega| < \infty$), f est Lindelöfienne si et seulement si la fonction caractéristique $T(r, f)$ de f est bornée.

THÉORÈME. — *\hat{f} est définie et est égale à f^* presque partout sur l'ensemble des points où f^* est définie. Si R' n'est pas la sphère ($|\omega| \leq 1$) ou le plan fini ($|\omega| < 1$), f^* est définie et égale à \hat{f} pour tous les points où \hat{f} est définie. Si R' est le plan fini, f^* est définie et est égale à \hat{f} pour tous les points où \hat{f} est définie, sauf l'ensemble de mesure nulle où $\hat{f}(e^{i\theta}) = \infty$. Si R' est la sphère et si pour au moins un point $\omega_0 \in R'$ la condition de Blaschke par rapport à f est satisfaite (c'est-à-dire $\sum (1 - |z_n|) < \infty$, $f(z_n) = \omega_0$), ce qui est toujours le cas si f a sa fonction caractéristique bornée, f^* est définie et est égale à \hat{f} presque partout où \hat{f} est définie.*

Ce théorème permet d'obtenir, des théorèmes énoncés dans le n° 2, les théorèmes classiques correspondants.

4. Nous désignerons par U la classe des surfaces de Riemann qui possèdent une fonction de Green et ont au moins une fonction harmonique minimale bornée. Par O_L nous désignerons la classe des surfaces de Riemann qui possèdent une fonction de Green et n'admettent aucune transformation analytique Lindelöfienne dans une surface n'ayant pas de fonction de Green.

THÉORÈME. — Soit $R \in U$ et K_s une fonction minimale bornée. Alors, ou bien R' possède une fonction de Green et alors \hat{f} est définie en s , $K'_{f(s)}$ est une fonction minimale bornée et $R' \in U$, ou bien R' ne possède pas de fonction de Green et alors \hat{f} n'est pas définie en s et f n'est pas Lindelöfienne.

COROLLAIRE ⁽³⁾. — Tout prolongement d'une surface $R \in U$ appartient aussi à la classe U .

COROLLAIRE ⁽³⁾. — $U \subseteq O_L \subseteq O_{AB}$.

THÉORÈME. — Soit $R' \in U$ et K'_s une fonction minimale bornée. Si l'ensemble $\hat{f}^{-1}(s')$ n'est pas de mesure ω_R nulle et f est de valence tout au plus $k < \infty$, alors $\hat{f}^{-1}(s)$ contient au moins 1 et au plus k points s pour lesquels K_s est une fonction minimale bornée et $R \in U$.

COROLLAIRE ⁽³⁾ ⁽⁴⁾. — Soit $R \in U$ et K_s une fonction minimale bornée. Si F est un fermé de R , tel que $(K_s)_F \neq K_s$, ce qui est toujours le cas si F est compact, alors au moins une composante connexe de $R - F$ appartient à la classe U .

5. La démonstration de tous ces théorèmes repose essentiellement sur deux opérateurs associés à la transformation f , E_f et I_f , qui permettent de transporter respectivement les fonctions surharmoniques, positives de R sur R' et les fonctions harmoniques positives de R' sur R . Pour toute fonction S surharmonique et positive sur R , $E_f S$ sera la plus petite fonction surharmonique, positive S' sur R' pour laquelle $S \circ f \geq S'$. Nous désignerons par U_f la classe des fonctions u harmoniques, positives sur R , pour lesquelles, quel que soit l'ensemble ouvert G' , relativement compact sur R' , on a $u_{f^{-1}(R'-G')} = u$. Pour toute fonction u' harmonique positive sur R' , $I_f u'$ sera la plus grande fonction $u \in U_f$, pour laquelle $u \leq u' \circ f$.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) R. S. MARTIN, *Minimal positive harmonic functions* (Trans. Amer. Math. Soc., 49, 1941, p. 137-172).

(2) M. HEINS, *Lindelöfian maps* (Ann. Math., 62, 1955, p. 418-446).

(3) C. CONSTANTINESCU et A. CORNEA, *Ueber den idealen Rand und einige seiner Anwendungen bei der Klassifikation der Riemannschen Flächen* (Nagoya Math. J., 13, 1958, p. 169-233).

(4) Z. KURAMOUCHI, *On covering surfaces* (Osaka Math. J., 5, 1953, p. 155-201).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Une remarque sur les fonctions caractéristiques analytiques.* Note (*) de M. RADHA GOVINDA LAHA, présentée par M. Georges Darmon.

Soit $F(x)$ une fonction de répartition, c'est-à-dire une fonction non décroissante, continue à gauche telle que $F(-\infty) = 0$ et $F(+\infty) = 1$. Alors la transformée de Fourier-Stieltjes

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{itx} dF(x)$$

s'appelle la fonction caractéristique de la répartition $F(x)$ et est définie pour tout réel t . Nous dirons que la fonction caractéristique $f(z) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{izx} dF(x)$ est une fonction caractéristique analytique si elle coïncide avec une fonction qui est holomorphe dans le voisinage de l'origine du plan complexe de z . Alors il est bien connu qu'on peut développer la fonction $f(z)$ en série de McLaurin autour de l'origine pour $|z| < \rho$ (z complexe), où $\rho > 0$ est le rayon de convergence de cette série. Nous désignons la partie paire de $f(z)$ par

$$f_0(z) = \frac{1}{2} [f(z) + f(-z)]$$

et la partie impaire par

$$f_1(z) = \frac{1}{2} [f(z) - f(-z)].$$

Alors les séries de McLaurin pour $f_0(z)$ et $f_1(z)$ convergent aussi dans des cercles autour de l'origine. Soient ρ_0 et ρ_1 les rayons de convergence des séries pour $f_0(z)$ et $f_1(z)$. M. E. Lukacs ⁽¹⁾ a démontré l'inégalité

$$(1) \quad \rho_1 \geq \rho_0 \geq \rho.$$

Dans cette Note nous établirons l'égalité

$$(2) \quad \rho_1 = \rho_0 = \rho.$$

Démonstration. — Nous examinons les propriétés analytiques de la partie impaire $f_1(z)$ le long de l'axe imaginaire. En posant $z = -i\nu$ (ν réel) on voit immédiatement que l'intégrale $f_1(-i\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\nu x} - e^{-\nu x}) dF(x)$ existe et est finie pour tout ν réel dans l'intervalle $|\nu| < \rho_1$. D'abord nous considérons le cas $0 < \nu < \rho_1$. Pour que la fonction $e^{\nu x} - e^{-\nu x} \geq 0$ il faut et il suffit que $x \geq 0$; de même façon la condition nécessaire et suffisante pour que $e^{\nu x} - e^{-\nu x} \leq 0$ est que $x \leq 0$. En écrivant

$$(3) \quad \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\nu x} - e^{-\nu x}) dF(x) = \int_0^{\infty} (e^{\nu x} - e^{-\nu x}) dF(x) + \int_{-\infty}^0 (e^{\nu x} - e^{-\nu x}) dF(x)$$

nous déduisons par la définition de l'intégrale de Lebesgue-Stieltjes que les deux intégrales $\int_0^{\infty} e^{\nu x} dF(x)$ et $\int_{-\infty}^0 e^{-\nu x} dF(x)$ existent pour tout ν dans l'intervalle $0 < \nu < \rho_1$; donc l'intégrale $\int_{-\infty}^{\infty} e^{\nu x} dF(x)$ converge aussi. Nous répétons le même raisonnement pour $-\rho_1 < \nu < 0$ et voyons que l'intégrale $\int_{-\infty}^{\infty} e^{\nu x} dF(x)$ existe et est finie pour tout ν dans l'intervalle $|\nu| < \rho_1$. Il s'ensuit aisément que

$$(4) \quad \rho \geq \rho_1.$$

L'égalité (2) est une conséquence des inégalités (1) et (4).

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(†) E. LUKACS, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 15, 1957, p. 219.

(Catholic University, Washington, D. C., U. S. A.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la fonction génératrice d'un processus stochastique vectoriel.* Note (*) de M. PESI MASANI, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Nous démontrons que la fonction génératrice d'un processus vectoriel, faiblement stationnaire, non déterministe et de rang arbitraire, est le produit de la racine carrée de sa matrice d'erreur par une fonction matricielle de rang maximal et de la classe de Hardy H_2 .

1. Soit $(\mathbf{f}_n)_{n=-\infty}^{\infty}$ un processus stochastique (P. S.), faiblement stationnaire, vectoriel. Chaque $\mathbf{f}_k = (f_k^{(i)})_{i=1}^q \in \mathcal{H}^q$, où \mathcal{H}^q est le produit cartésien de l'espace \mathcal{H} de Hilbert (complexe), et $f_k^{(i)} = U^k f_0^{(i)}$, où U est un opérateur unitaire de \mathcal{H} . Soit \mathcal{M}_∞ l'espace fermé, linéaire, engendré par les \mathbf{f}_k ; ici nous prenons les combinaisons linéaires avec coefficients matriciels $(q \times q)$, et la limite selon la topologie de \mathcal{H}^q engendrée par celle de \mathcal{H} .

Si le P. S. est non déterministe, il aura des vecteurs d'innovation \mathbf{g}_n tels que

$$(\mathbf{g}_m, \mathbf{g}_n) = \delta_{mn} \mathbf{G}, \quad \mathbf{G} = (g_0, g_0),$$

où l'on désigne par (φ, ψ) la matrice de Gram de vecteurs $\varphi, \psi \in \mathcal{H}^q$. Le rang ρ de la matrice d'erreur \mathbf{G} est nommé le rang du P. S. En ce cas, la décomposition de Wold-Zasuhin ⁽¹⁾ 6.11 nous donne

$$(1.1) \quad \mathbf{f}_n = \mathbf{u}_n + \mathbf{v}_n, \quad \mathbf{v}_n \perp \mathbf{g}_k, \quad -\infty < n, k < \infty,$$

$$(1.2) \quad \mathbf{u}_n = \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{A}_k^{(n)} \mathbf{g}_{n-k}, \quad \sum_{k=0}^{\infty} \|\mathbf{A}_k \sqrt{\mathbf{G}}\|_E^2 < \infty,$$

$$(1.3) \quad \mathbf{A}_k \mathbf{G} = (\mathbf{f}_0, \mathbf{g}_{-k}), \quad \mathbf{A}_0 \mathbf{G} = \mathbf{G} \quad (k \geq 0),$$

où $\sqrt{}$ désigne la racine carrée, définie, non négative, et $\|\mathbf{A}\|_E = \sqrt{(\text{trace } \mathbf{A} \mathbf{A}^*)}$ (la norme euclidienne).

Soit \mathbf{J} la matrice de projection sur le contre-domaine de $\sqrt{\mathbf{G}}$, traitée comme une opération linéaire de l'espace euclidien de dimension q . Donc

$$(1.4) \quad \mathbf{J} \sqrt{\mathbf{G}} = \sqrt{\mathbf{G}} = \sqrt{\mathbf{G}} \mathbf{J},$$

$$(1.5) \quad \frac{\mathbf{H}}{\sqrt{\mathbf{G}}} = \mathbf{J} = \sqrt{\mathbf{G}} \mathbf{J}, \quad \mathbf{H} \mathbf{G} = \sqrt{\mathbf{G}} = \mathbf{G} \mathbf{H},$$

où \mathbf{H} est une matrice hermitienne et inversible. Il s'ensuit que

$$(1.6) \quad \mathbf{A} \mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{G} \quad \text{entraîne} \quad \mathbf{A} \sqrt{\mathbf{G}} = \mathbf{B} \sqrt{\mathbf{G}}.$$

Les résultats élémentaires, (1.4)-(1.6), seront utilisés souvent dans la suite.

Quand $1 \leq \rho < q$, les matrices \mathbf{A}_k ne sont pas déterminées complètement par (1.2). Mais les matrices $\mathbf{A}_k \mathbf{G}$ sont déterminées par (1.3) et donc, d'après (1.6), les matrices $\mathbf{A}_k \sqrt{\mathbf{G}}$ le seront aussi. Ce fait, ainsi que l'inégalité dans (1.2), montre que la fonction

$$(1.7) \quad \Phi \sim \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{A}_k \sqrt{\mathbf{G}} e^{ki\theta}$$

est bien déterminée et appartient à \mathbf{L}_2 . Nous la nommerons *fonction génératrice* du P. S.; elle remplit la condition importante

$$(1.8) \quad \Phi(e^{i\theta}) \Phi^*(e^{i\theta}) = \mathbf{F}'_u(e^{i\theta}), \text{ p. p.,}$$

où \mathbf{F}'_u est la densité spectrale du P. S. $(\mathbf{u}_n)_{n \geq 1}$, cf. (1), 7.8 (b).

2. Nous dirons d'une fonction $\Psi = [\psi_{ij}]$ (à valeurs) matricielles $q \times q$, qu'elle appartient à la *classe de Hardy* \mathbf{H}_δ , $0 < \delta \leq \infty$, si les composantes sont holomorphes dans le disque $D_+ = \{|z| < 1\}$ et

$$(2.1) \quad \begin{cases} \text{borne sup}_{0 < r < 1} \int_0^{2\pi} |\psi_{ij}(r e^{i\theta})|^\delta d\theta < \infty & (0 < \delta < \infty), \\ \text{borne sup}_{|z| < 1} |\psi_{ij}(z)| < \infty & (\delta = \infty). \end{cases}$$

Les deux théorèmes suivants résultent immédiatement des théorèmes correspondants pour une fonction complexe :

2.2. THÉORÈME. — Soit Ψ_+ une fonction (non nulle) dans \mathbf{H}_δ . Alors

a. $\Psi(e^{i\theta}) = \lim_{r \rightarrow 1-} \Psi_+(r e^{i\theta})$ existe p. p.

b. $\Psi_+ \rightarrow \Psi$ selon la norme de \mathbf{L}_2 :

$$\lim_{r \rightarrow 1-} \int_0^{2\pi} |\Psi_+(r e^{i\theta}) - \Psi(e^{i\theta})|_E^2 d\theta = 0;$$

c. pour $\delta \geq 1$, $\Psi \in \mathbf{L}_\delta^{0+}$, c'est-à-dire que son $k^{\text{ième}}$ coefficient de Fourier est nul pour $k < 0$.

2.3. THÉORÈME. — Si $\Psi \in \mathbf{L}_\delta^{0+}$, sur le cercle $C = \{|z| = 1\}$ et $\delta \geq 1$, alors Ψ admet un prolongement analytique Ψ_+ dans D_+ , et $\Psi_+ \in \mathbf{H}_\delta$.

Soit $\sigma_r(\Psi_+)$ la somme des déterminants de mineurs $(r \times r)$ principaux de $\Psi_+ \in \mathbf{H}_\delta$. Alors $\sigma_r(\Psi_+) \in \mathbf{H}_{\delta/r}$. Donc, cf. (1), 2.7,

$$(2.4) \quad \sigma_r(\Psi_+) \equiv 0 \quad \text{ou} \quad \sigma_r(\Psi) = 0, \text{ p. p.}$$

Ceci donne le

2.5. COROLLAIRE. — Si Ψ_+ est une fonction (non nulle) dans \mathbf{H}_δ , alors $\text{rang } \Psi(e^{i\theta}) = \text{Cte } \rho$, p. p., où $1 \leq \rho \leq q$.

3. Les résultats précédents donnent le

3.1. THÉORÈME. — La fonction génératrice de tout P. S. non déterministe peut s'écrire sous la forme

$$\Phi(e^{i\theta}) = \Omega(e^{i\theta}) \sqrt{\mathbf{G}}, \quad \Omega \in \mathbf{L}_2^{0+},$$

où \mathbf{G} est la matrice d'erreur, $\Omega_+(0) = \mathbf{I}$ et donc, cf. (2.4), Ω est inversible p. p. sur le cercle C .

Démonstration. — D'après (1.3), (1.7) et (2.3),

$$(1) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\mathbf{I} + \sum_{k=1}^n \mathbf{A}_k z^k \right) \sqrt{\mathbf{G}} = \Phi_+(z) \quad (z \in D_+).$$

Or, selon (1.5),

$$\left(\sum_{k=1}^n \mathbf{A}_k z^k \right) \sqrt{\mathbf{G}} = \left(\sum_{k=1}^n \mathbf{A}_k z^k \sqrt{\mathbf{G}} \right) \mathbf{H} \sqrt{\mathbf{G}}.$$

En prenant la limite selon (1), on trouve que

$$\Phi_+(z) - \sqrt{\mathbf{G}} = \{ \Phi_+(z) - \sqrt{\mathbf{G}} \} \mathbf{H} \sqrt{\mathbf{G}},$$

et donc

$$(2) \quad \Phi_+(z) = [\mathbf{I} + \{ \Phi_+(z) - \sqrt{\mathbf{G}} \} \mathbf{H}] \sqrt{\mathbf{G}} = \mathbf{\Omega}_+(z) \sqrt{\mathbf{G}}.$$

De plus, $\mathbf{\Omega}_+(0) = \mathbf{I}$, puisque $\Phi_+(0) = \mathbf{A}_0 \sqrt{\mathbf{G}} = \sqrt{\mathbf{G}}$. Enfin, nous prenons la limite radiale dans (2) d'après 2.2 (a).

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(!) N. WIENER et P. MASANI, *Acta Math.*, 98, 1957, p. 111-150.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Dispersion des jets liquides à grande vitesse dans l'air immobile.* Note (*) de M. **JACQUES DODU**, transmise par M. Henri Villat.

Dispositif expérimental. — Le dispositif expérimental réalisé pour l'étude des jets liquides à grande vitesse pénétrant dans l'air immobile est représenté schématiquement par la figure 1 et comprend les éléments suivants, disposés sur trois étages :

- une capacité jaugée de 13 m^3 ;
- un groupe motopompe de 40 kW à vitesse variable, donnant, pour la vitesse maximale, un débit d'eau de $0,03 \text{ m}^3/\text{s}$ sous une charge de 60 m;
- un déchargeur pour le réglage du débit;

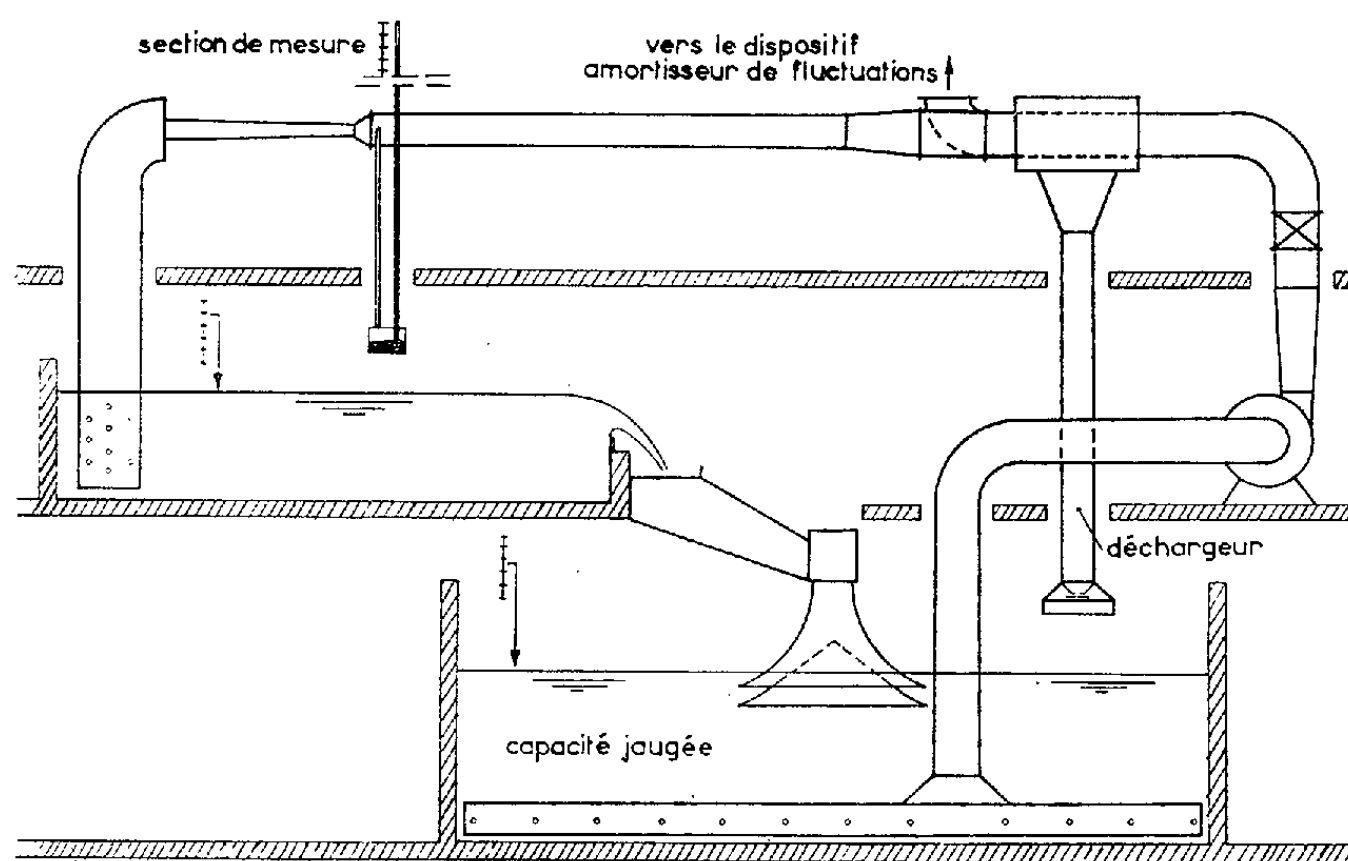


Fig. 1.

- un dispositif à fuite pour l'amortissement des fluctuations;
- une conduite rectiligne horizontale de 3,35 m de long et de 0,140 m de diamètre, à l'extrémité de laquelle on peut adapter des buses variées;
- un banc de mesure de 1 m de long;
- un dispositif collecteur renvoyant le fluide dans un canal équipé d'un déversoir qui, étalonné au moyen de la capacité jaugée, permet de connaître les débits avec la précision relative de $\pm 1 \%$;
- un manomètre à mercure de 7 m de haut, donnant la charge à l'amont de l'injecteur à $\pm 1 \%$ près.

La circulation du fluide dans la capacité s'effectue de haut en bas, à la vitesse de quelques centimètres cubes seulement de façon que l'air entraîné par le jet ne soit pas repris par la crépine d'aspiration de la pompe.

Méthode de mesure (1). — Ce n'est que d'un point de vue statistique qu'un jet liquide présente un caractère permanent. Il apparaît donc nécessaire de rechercher, comme valeurs expérimentales, des valeurs moyennes, calculées à partir d'échantillons assez nombreux pour que les valeurs retenues s'écartent seulement d'une quantité assez petite des valeurs idéales qui correspondraient à des échantillons formés d'un nombre infini de termes.

Pour un jet de caractéristiques données, en une section donnée, nous définissons ainsi un rayon *apparent* moyen \bar{r} (fig. 2), comme la valeur moyenne de la demi-distance r , séparant les traces, sur une ligne perpendiculaire au jet et à la direction d'observation (elle-même perpendiculaire à l'axe du jet), des contours apparents à droite et à gauche du jet.

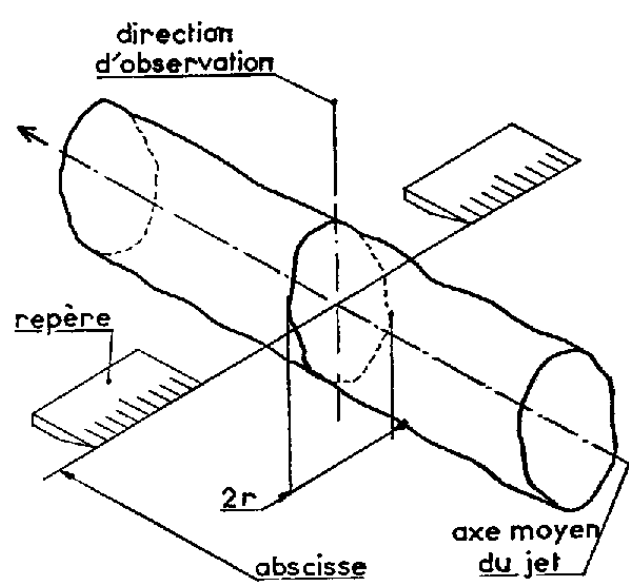


Fig. 2.

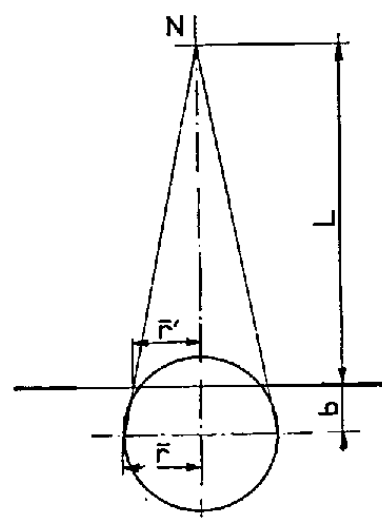


Fig. 3.

On calcule cette moyenne à partir d'un échantillon de n photographies, faites à très court temps de pose, sur lesquelles figure un repère fixant l'échelle et l'abscisse de la section de mesure. Les photographies sont obtenues à l'aide d'un tube à décharge dans le xénon donnant un éclairage convenable en quelques microsecondes. Le repère est une règle tronquée, graduée en millimètres, perpendiculaire au jet et située dans le plan horizontal de l'axe de la conduite; son arête fixe la section de mesure.

Le nombre n des photographies de chaque échantillon est calculé de telle sorte qu'on soit assuré d'une grande probabilité (ou coefficient de confiance) p pour que la différence entre la moyenne de l'échantillon et la valeur idéale soit, en valeur absolue, inférieure à une quantité petite donnée $\Delta\bar{r}$ (l'intervalle $\bar{r} \pm \Delta\bar{r}$ est l'intervalle de confiance). Pour la plupart des essais, $p = 99\%$, $\Delta\bar{r} = r_c/100$; n varie alors de 20 à 500 suivant l'abscisse de la section de mesure et la vitesse du jet.

Deux causes d'erreurs doivent être signalées du fait que la distance d'observation n'est pas infiniment grande. L'une, due à la parallaxe, est généralement inférieure à $1/1000^e$ et l'on peut la négliger. L'autre provient de la chute b du jet, par rapport au plan horizontal de l'axe de la conduite

qui est aussi celui du repère (*fig. 3*); L étant la distance du point nodal objet N de l'objectif photographique à ce plan, le rayon apparent moyen \bar{r} se déduit du rayon observé \bar{r}' par la formule $\bar{r}/\bar{r}' = 1 + (b/L)$; cette correction atteint au maximum 3 % pour les sections les plus éloignées des jets les plus lents.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(¹) J. DODU, *Turbines hydrauliques*, III, A, 2, *La Houille Blanche*, Grenoble (sous presse).

(Laboratoires de Mécanique des Fluides,
Université de Grenoble.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Courbe de potentiel de l'état $B^2\Sigma_u^+$ de la molécule N_2^+ .*

Note (*) de MM. **RAYMOND GRANDMONTAGNE** et **RAFIK EIDO**, présentée par M. Jean Lecomte.

Tracé effectué par la méthode de Rydberg à partir d'une courbe de Morse, contrôlé par le calcul de la constante de rotation.

Rydberg ⁽¹⁾ a proposé une méthode permettant de déduire la courbe donnant le potentiel d'une molécule diatomique, dans un état déterminé, en fonction de la distance internucléaire, de la connaissance des termes spectraux de cet état. La relation utilisée est la quantification de l'action :

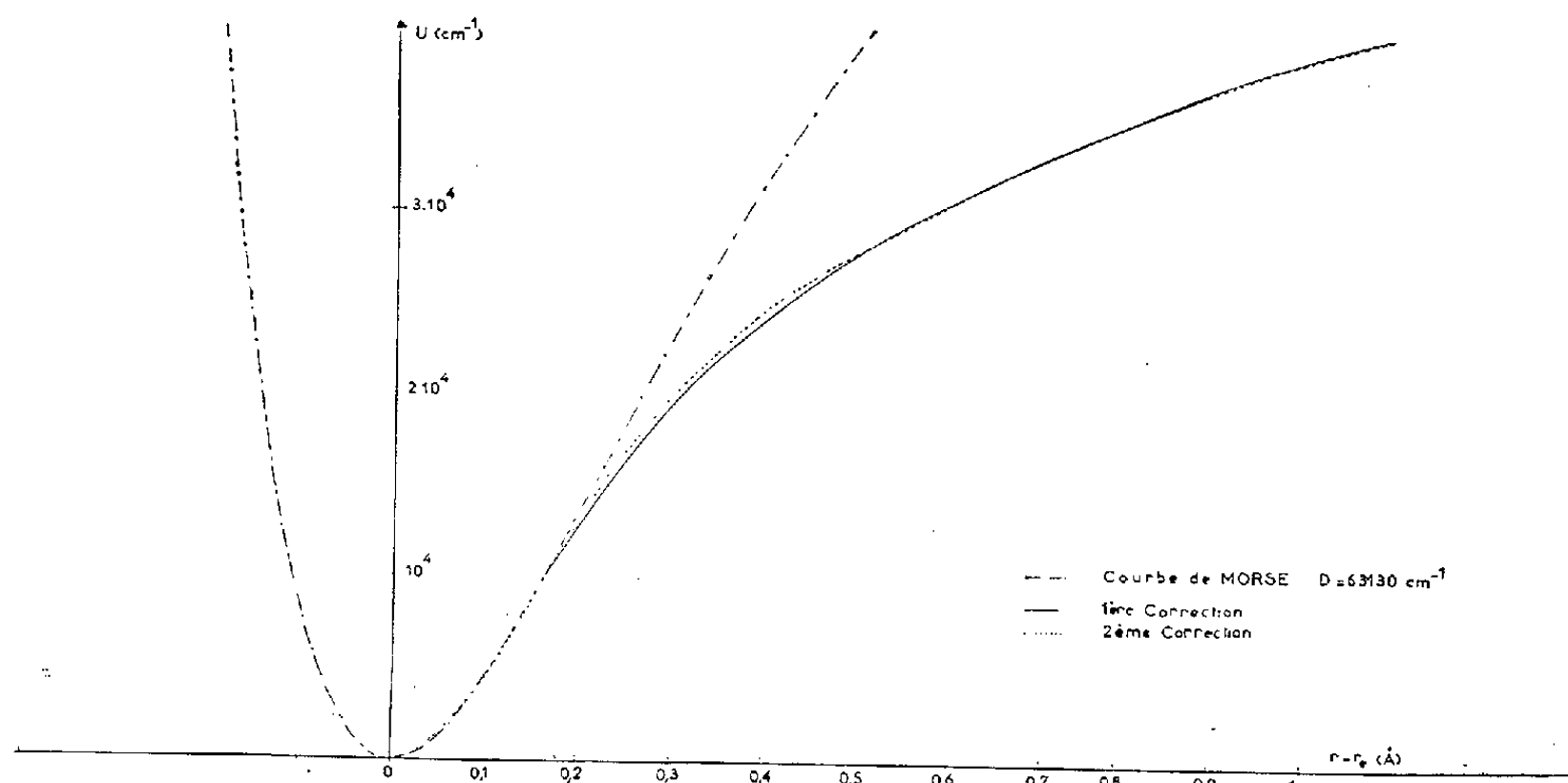
$$\oint \sqrt{2\mu(E-V)} dr = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h.$$

TABLEAU.

Termes spectraux.	ν .	S.	M_1 .	Δx (Å).	M_2 .	$\frac{S-M_2}{S+M_2} \cdot 10^2$.
1 204,5.....	0	4,875	4,914	—	4,914	—0,8
3 576,0.....	1	14,625	—	—	14,598	+0,2
5 894,8.....	2	24,375	24,340	—	24,340	+0,2
8 155,2.....	3	34,125	—	—	33,719	+0,6
10 351,6.....	4	43,875	43,636	—	43,636	+0,5
12 474,4.....	5	53,625	—	—	53,888	—0,5
14 515,4.....	6	63,375	62,660	0,011	63,760	—0,6
16 466,5.....	7	73,125	—	—	73,808	—0,9
18 304,7.....	8	82,875	80,312	0,029	83,618	—0,9
20 031,6.....	9	92,625	—	—	93,638	—1,1
21 628,3.....	10	102,375	—	—	103,866	—1,4
23 108,2.....	11	112,125	104,140	0,071	113,180	—0,9
24 479,6.....	12	121,875	111,672	0,086	122,274	—0,3
25 755,9.....	13	131,625	118,800	0,104	132,161	—0,4
26 952,2.....	14	141,375	124,372	0,133	141,284	+0,07
28 078,8.....	15	151,125	131,220	0,150	150,715	+0,3
29 145,9.....	16	160,875	135,728	0,185	160,506	+0,2
30 161,4.....	17	170,625	143,424	0,194	170,587	+0,02
31 127,4.....	18	180,375	147,240	0,230	179,732	+0,4
32 049,4.....	19	190,125	154,062	0,245	190,774	—0,3
32 931,4.....	20	199,875	158,868	0,273	199,948	—0,04
33 776,4.....	21	209,625	163,836	0,300	209,409	+0,1
34 580,4.....	22	219,375	168,858	0,326	219,551	—0,08
35 355,4.....	23	229,125	173,016	0,356	228,877	+0,1
36 099,4.....	24	238,875	178,362	0,378	238,341	+0,2
36 817,1.....	25	248,625	182,034	0,411	247,349	+0,5
37 507,4.....	26	258,375	186,732	0,435	257,616	+0,3
38 169,2.....	27	268,125	190,620	0,465	267,385	+0,3
38 806,8.....	28	277,875	194,616	0,496	275,874	+0,7
39 414,2.....	29	287,625	199,098	0,521	285,466	+0,8

L'un de nous ⁽²⁾ a étudié quelles étaient les modalités d'application qui offraient le plus de garanties d'exactitude. Nous avons appliqué cette méthode à l'état $B^2\Sigma_u^+$ de la molécule N_2^+ dont deux courbes de potentiel ont été proposées, mais établies sur des considérations différentes; une par Douglas ⁽³⁾; une par Janin ⁽⁴⁾. Nous donnons ci-devant le tableau des résultats numériques qui ont servi à établir la courbe proposée ici. Dans ce tableau on trouve successivement :

1° Les termes spectraux T, fournis par Douglas et évalués en Kayser, au-dessus du minimum du potentiel de l'état considéré.



Courbe de potentiel de l'état $B^2\Sigma_u^+$ de la molécule N_2^+ .

2° Les valeurs du nombre quantique de vibration ν utilisé.

3° Les valeurs théoriques de l'intégrale d'action S lorsque les énergies sont mesurées en Kayser et les distances en Angström : $S = 9,750(\nu + 1/2)$.

4° Les valeurs mesurées par intégration graphique de $M_1 = \oint \sqrt{T - U} dr$ en prenant le potentiel U en Kayser : $U = 63\,130 (1 - \exp[a\{r - r_e\}])^2$, avec $a = 3,103 \text{ Å}^{-1}$ et $r_e = 1,075 \text{ Å}$, c'est-à-dire une courbe de Morse des bas niveaux de l'état envisagé.

5° Les valeurs de la correction, calculées suivant la méthode détaillée ailleurs ⁽²⁾.

6° Après avoir dessiné la courbe corrigée indiquée dans la figure 1, on a recommencé les mesures du 4° et obtenu les valeurs de M_2 qui devraient être identiques à S.

7° La comparaison des résultats avec la théorie est représentée par la colonne 7. Les écarts les plus marqués suggèrent la modification indiquée en pointillé sur la figure 1 à titre de seconde approximation.

On a utilisé le tracé de cette courbe pour déterminer une valeur théorique de la constante de rotation B, pour les valeurs $\nu = 11$ et $\nu = 18$

au moyen de la relation

$$B. \oint \frac{dr}{\sqrt{T-U}} = 2,408. \oint \frac{dr}{r^2 \sqrt{T-U}}$$

On a trouvé une bonne coïncidence avec les valeurs expérimentales :

$$\begin{aligned} \nu = 11 : B_{\text{calc}} &= 1,644; & B_{\text{expér}} &= 1,653; \\ \nu = 18 : B_{\text{calc}} &= 1,335; & B_{\text{expér}} &= 1,325. \end{aligned}$$

Cette concordance confirme que la correction de la courbe de potentiel a été satisfaisante.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(¹) R. RYDBERG, *Z. Physik*, 73, 1931, p. 381; 80, 1933, p. 514.

(²) R. EIDO, *Thèse 3^e cycle*, Lyon, 1959.

(³) DOUGLAS, *Canad. J. Phys.*, 30, 1952, p. 311.

(⁴) J. JANIN, J. D'INCAN et A. ROUX, *Ann. Univ. Lyon*, 1957.

THERMODYNAMIQUE. — *Une méthode de détermination de l'adiabatique de choc et son application aux métaux.* Note (*) de M. JEAN JACQUESSON, présentée par M. Gustave Ribaud.

Si l'on suppose isentropiques les transformations en aval d'une onde de choc, il existe une relation simple liant l'amortissement de l'onde, les grandeurs caractérisant cette onde et la température d'un état aval arbitraire. Cette relation s'exprime indépendamment de toute équation d'état et s'applique directement aux solides.

Considérons une onde de choc à front raide, suivie d'une détente isentropique. On supposera qu'à tout instant l'état d'équilibre thermodynamique est atteint. Pour diverses raisons, et en particulier parce que la détente progresse plus vite, la discontinuité de pression s'atténue et la célérité de l'onde de choc décroît.

Soit T la température absolue, p la pression, v le volume spécifique, e l'énergie interne spécifique, D la célérité du choc, S l'entropie spécifique. Les indices 1, 2, 3 rapportent respectivement aux états devant le choc (amont), au front de choc, et derrière le choc (aval). Les équations classiques du choc étant ⁽¹⁾ :

$$(I) \quad p_2 - p_1 = \frac{D^2}{v_1^2} (v_1 - v_2),$$

$$(II) \quad e_2 - e_1 = \frac{1}{2} (p_1 + p_2) (v_1 - v_2),$$

$$(III) \quad de = T dS - p dv,$$

l'élimination de v_2 (ou p_2) et e_2 entre ces trois équations, prises sous leurs formes différentielles permet d'évaluer la différence δS de la variation d'entropie correspondant à deux chocs d'amplitudes voisines :

$$(IV) \quad \delta S = \frac{(p_2 - p_1)^2 v_1^2}{T_2 D^3} \delta D \quad \text{ou} \quad \delta S = \left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right)^2 \frac{D}{T_2} \delta D.$$

Soit p_3 une pression arbitraire inférieure à p_2 . Le milieu ayant subi le choc A_2 de célérité D se détend isentropiquement de p_2 à p_3 où il est à la température T_3 (état A_3) (fig. 1).

En un point du milieu voisin, ayant subi le choc A'_2 de célérité $D + \delta D$, la température, après détente isentropique en A'_3 , à la pression p_3 , est $T_3 + \delta T_3$. La différence δT_3 des températures provient uniquement de la différence des variations d'entropie subies au passage du choc, soit δS exprimée par l'équation (IV).

Or cette différence d'entropie est également donnée par

$$(V) \quad \delta S = C_{p_3} \frac{\delta T_3}{T_3}$$

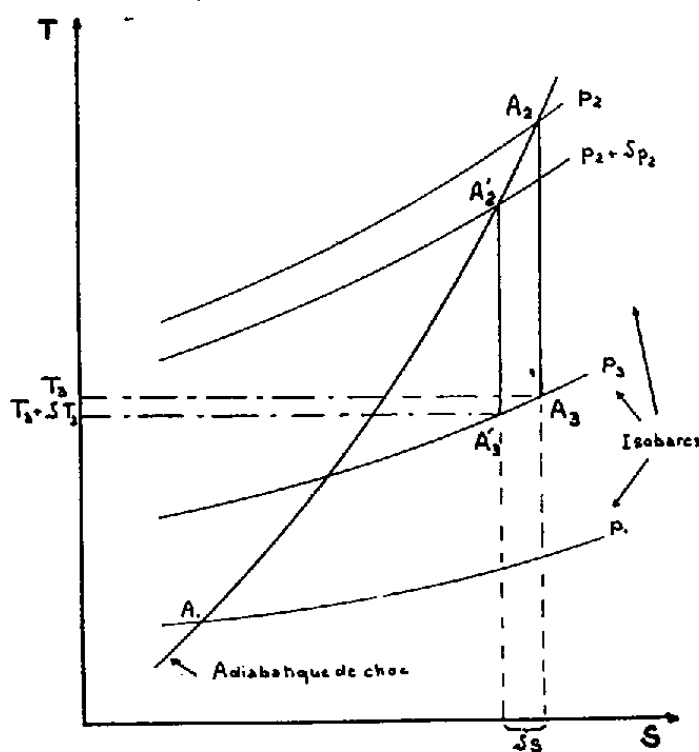
(où C_{p_3} est la chaleur spécifique à la pression constante p_3 et pour la température T_3), les états A_3 et A'_3 étant sur la même isobare p_3 .

Des équations (IV) et (V) on déduit les relations

$$(VI) \quad (p_2 - p_1)^2 = C_{p_3} \frac{T_2}{T_3} \frac{D^3}{v_1^2} \frac{\delta T_3}{\delta D},$$

$$(VII) \quad (v_1 - v_2)^2 = C_{p_3} \frac{T_2}{T_3} \frac{v_1^2}{D} \frac{\delta T_3}{\delta D},$$

relations générales qui permettent en particulier, à partir de mesures de vitesses et températures, la détermination de l'adiabatique de choc de corps dont on ignore l'équation d'état.



Application aux métaux. — Les données publiées ⁽²⁾ relatives à la compressibilité adiabatique de nombreux métaux et aux températures correspondantes ont été déduites de résultats expérimentaux obtenus par mesures de célérités de choc, compte tenu de l'équation d'état théorique de Mie-Gruneisen ⁽³⁾, ⁽⁴⁾. Ces données permettent la détermination, à l'aide de (VI), de la pression de choc.

Nous avons effectué les calculs pour différents métaux et pour deux pressions de détente : $p_3 = p_2$ (A'_2 et A'_3 confondus) et $p_3 = 0$.

Dans chaque cas les valeurs de C_{p_3} adoptées ⁽⁵⁾ tiennent compte de la température T_3 du milieu, mais non de la pression faute de données. La variation ΔP utilisée dans le calcul est indiquée dans le tableau ci-dessous.

Comme on peut s'en rendre compte, la concordance entre les valeurs de P (pression de choc) déduites des mesures ⁽²⁾ et celles P' et P'' calculées respectivement pour $p_3 = p_2$ et $p_3 = 0$ est satisfaisante. Ceci peut être considéré comme une vérification simultanée des relations (VI) et (VII) et des données des auteurs cités ⁽²⁾.

Corps...	Ag.	Au.	Be.	Cd.	Cr.	Cu.	Mo.	Pb.	Sn.	Zn.
Pkb	464	509	275	309	511	475	475	202	202	375
ΔPkb	29	18	50	18	22	50	50	4	5	50
$P'kb$	507	511	275	—	484	502	484	—	—	—
$P''kb$	443	463	271	320	497	480	473	219	192	382

- (*) Séance du 15 juillet 1959.
- (¹) R. COURANT et K. O. FRIEDRICHs, *Supersonic Flow and shock waves*, Interscience New-York, 1948.
- (²) M. H. RICE, R. G. MOQUEEN et J. M. WALSH, *Solid state Physics*, 6, p. 1 à 63, Seitz et Turnbull, New-York, 1958.
- (³) E. GRUNEISEN, *Hand. Phys.*, 10, 1926, p. 22.
- (⁴) J. S. DUGDALE et D. K. C. MAC DONALD, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 832.
- (⁵) SMITHELLS, *Metals reference book*, 2^e éd., Butterworths Scientific Publication, London, 1955.

THERMODYNAMIQUE. — *Propriétés des adiabatiques dynamiques dans le cas d'une double discontinuité : onde choc-onde de combustion.* Note (*) de MM. JACQUES BROSSARD et NUMA MANSON, présentée par M. Gustave Ribaud.

Pour interpréter les propriétés des détonations on a été conduit ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾ à distinguer la compression (onde choc) de la combustion (onde de combustion) et considérer, entre l'état initial (*f*) de l'explosif frais et l'état final (*b*) des gaz brûlés, des états intermédiaires (*c*). Complétant la théorie hydrodynamique classique ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, cette conception d'une double discontinuité a permis de mieux distinguer les différents types possibles de détonations, de concevoir plus clairement le rôle du délai d'induction τ [identifié à la durée de séjour de l'explosif dans l'état (*c*)], et enfin de préciser la transition d'une déflagration en détonation ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾. Toutefois, la plupart de ces résultats ont été, en général, acquis en s'aidant d'hypothèses simplificatrices sur les propriétés thermodynamiques des gaz brûlés (chaleur de réaction constante, rapport γ des chaleurs spécifiques constants).

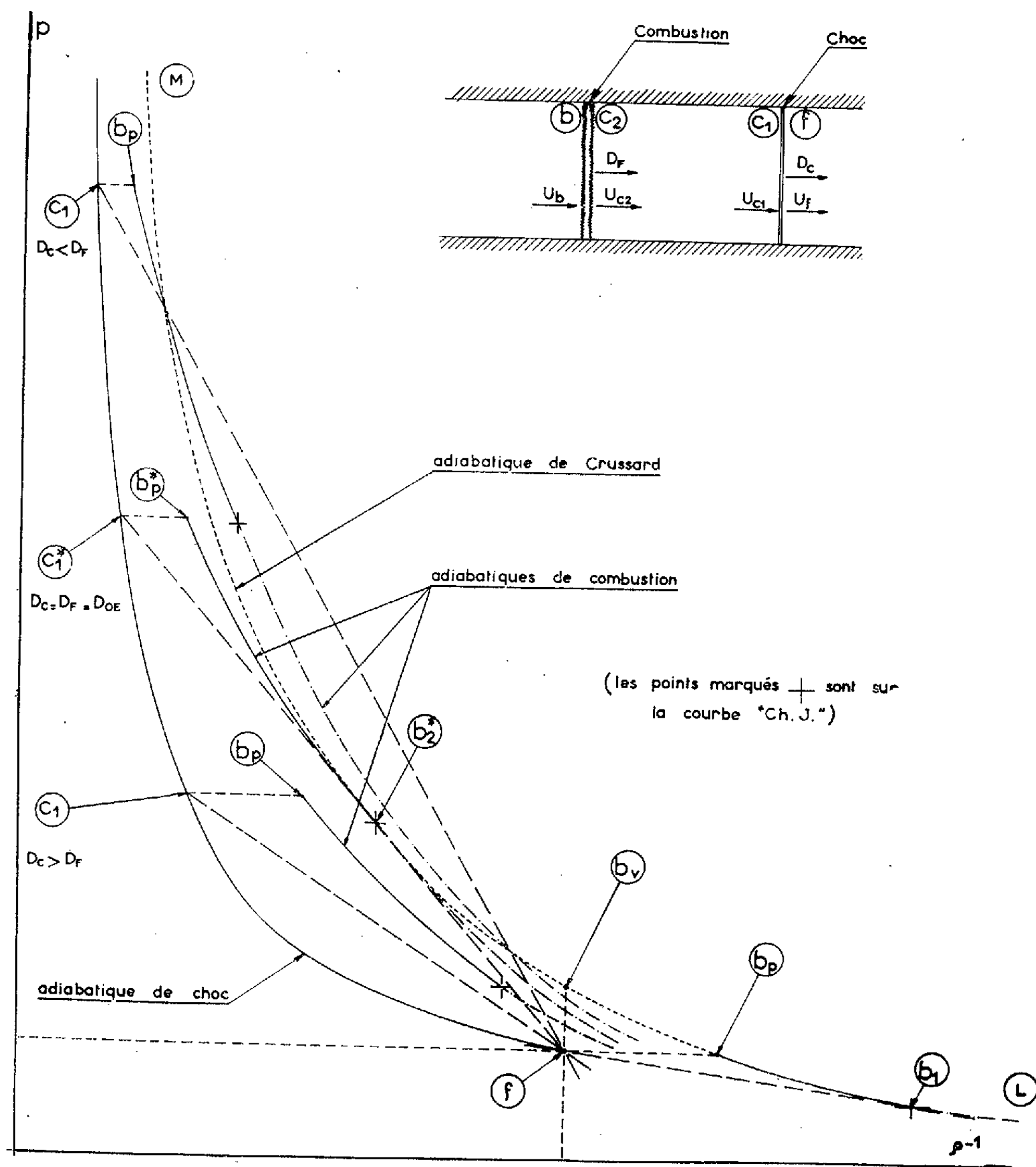
Cherchant à les retrouver sans spécifier explicitement la nature de l'explosif et les propriétés thermodynamiques des gaz brûlés, nous avons analysé les équations générales de la théorie des ondes de choc appliquées à la double discontinuité : onde de choc et onde de combustion.

Ces équations, résumées dans le tableau ci-dessous et écrites, compte tenu du fait que les états *c* réalisés immédiatement derrière le choc (état *c*₁) et immédiatement devant le front de combustion (état *c*₂) ne sont pas nécessairement identiques (par suite de compressions, de détente, d'étalement plus ou moins complet de l'équipartition de l'énergie), montrent que, dans le plan $p\rho^{-1}$, à tout état *c*₁ (situé sur l'adiabatique de choc) correspond une adiabatique de combustion. Cette dernière dépend de la loi de compression dans l'onde de choc (ampleur du figeage des degrés de liberté), de l'évolution de l'état *c*₁ en état *c*₂ et seuls ses arcs pour lesquels $p_{b1} \leq p_b \leq p_{bp}$ (p_{b1} étant les valeurs de $p_b < p_{c2}$ pour lesquelles $u_{0b} = a_b$, c'est-à-dire aux points Chapman-Jouguet inférieurs et $p_{b1} = p_{c2}$) correspondent à un phénomène pouvant avoir une réalité physique.

Onde de choc.		Onde de combustion.	
(1)	$\rho_f u_{0f} = \rho_{c1} u_{0c1};$	(1')	$\rho_{c2} u_{0c2} = \rho_b u_{0b};$
(2)	$p_f + \rho_f u_{0f}^2 = p_{c1} + \rho_{c1} u_{0c1}^2;$	(2')	$p_{c2} + \rho_{c2} u_{0c2}^2 = p_b + \rho_b u_{0b}^2;$
(3)	$H_f + \frac{1}{2} u_{0f}^2 = H_{c1} + \frac{1}{2} u_{0c1}^2;$	(3')	$H_{c2} + \frac{1}{2} u_{0c2}^2 = H_b + \frac{1}{2} u_{0b}^2;$
(4)	$D_c = u_{0f} + u_f = u_{0c1} + u_{c1};$	(4')	$D_f = u_{0c2} + u_{c2} = u_b + u_{0b}.$
$\partial_j(\rho_j, p_j, T_j) = 0, \quad H_j = H_j(p_j, T_j) \quad (j = f, c_1, c_2, b).$			

Dans le cas plus particulier, où toutes les caractéristiques des états *c*₁ et *c*₂ à l'exception des célérités u_{0c1} et u_{0c2} , sont identiques (qui constitue

d'ailleurs une première approximation et le seul dont l'analyse peut être fondée sur des données expérimentales, tout au moins lorsque l'explosif est gazeux), les équations précédentes permettent de retrouver les principales propriétés utiles à l'interprétation des détonations et déjà



connues ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾ savoir : lorsque le point représentatif de l'état c_1 décrit l'adiabatique de choc, le point pour lequel l'état b des gaz brûlés est tel que $u_{0-b} = a_b$ (état Chapman-Jouguet) décrit la courbe « Ch. J » [courbe « Q » ⁽⁶⁾], cette courbe débute au point b_1 Chapman-Jouguet inférieur de l'adiabatique de combustion de Crussard définie dans la théorie classique ⁽⁵⁾; tant que $p_{c1} < p_{c1}^*$ correspondant au « pic » C_1^* de Zeldovich ⁽⁴⁾, elle se situe en dessous de l'adiabatique de Crussard et coupe

cette dernière au point b_2^* Chapman-Jouguet supérieur pour lequel $p_{c1} = p_{c1}^*$ et $D_c = D_f = D_{0L}$.

En outre, nous avons constaté que :

1° suivant la valeur de p_{c1} , une adiabatique de combustion a ou n'a pas de point commun avec l'adiabatique de combustion de Crussard, l'arc $b_p - b_1$ de cette dernière (*fig.*) étant confondu avec l'arc de l'adiabatique de combustion correspondant à $p_{c1} = p_f$;

2° les intersections n'ont lieu que si $p_{c1} \geq p_{c1}^*$; pour $p_{c1} = p_{c1}^*$, ($D_c = D_f$) l'adiabatique de combustion est *seulement tangente* à l'adiabatique de Crussard, le point commun n'étant autre que le point b_2^* Chapman-Jouguet supérieur qui définit l'onde explosive dans la théorie classique;

3° pour $p_{c1} < p_{c1}^*$ ces intersections coïncident avec celles de l'adiabatique de combustion et de la droite Rayleigh-Michelson $f - c_1$ correspondante; l'arc $b_2^* - M$ de l'adiabatique de Crussard apparaît ainsi comme le lieu des intersections précédentes et à l'arc $b_o - b_2^*$ ne correspond aucun phénomène physique compatible avec la notion de la double discontinuité;

4° la variation de l'entropie le long de toute adiabatique de combustion passant par un maximum aux points où $u_{0L} = a_L$, la courbe « Ch. J. » est le lieu des maximums d'entropie et l'onde explosive est celle des détonations pour laquelle l'entropie des gaz brûlés prend, le long de l'adiabatique de combustion tangente à l'adiabatique de Crussard, la valeur *maximale*;

5° la courbe « Ch. J. » ne peut passer par le point Chapman-Jouguet b_2^* supérieur défini dans la théorie classique, que si l'on tient compte, dans la définition, du fait que les chaleurs de réaction dans les états c_1 et f sont liées par la relation de Kirchhoff.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) Y. B. ZELDOVITCH, *Zh. Exp. i teor. Fiz.*, 10, 1940, p. 542.

(2) J. von NEUMANN, *Progr. Rep. Office Sc. Res. and Dev.*, n° 549/P. B. L., 31 090, 1942, p. 2-616.

(3) W. DÖRING, *Ann. Phys.*, 43, 1943, p. 421.

(4) D. L. CHAPMAN, *Phil. Mag.*, 47, 1899, p. 90.

(5) E. JOUGUET, *Mécanique des Explosifs*, Doin, Paris, 1918.

(6) A. K. OPPENHEIM, *J. Appl. Mech.*, mars 1952, p. 63, et *IV^e Symp. on Comb.*, Baltimore, 1953.

(7) Y. K. TROCHINE, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, t. 103, n° 3, 1955; *Isv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Section des Sc. Techn., n° 1, 1956, p. 80.

(*) Il est, par exemple, plausible d'admettre dans le cas d'une détonation forte ($D_c \geq D_f \geq D_{0F}$), ou lorsque $D_f \sim D_c$, que l'onde de choc amène l'explosif (gazeux) dans un état c_1 où les degrés de liberté internes sont entièrement figés ($\gamma_f = \gamma_{c1} = \gamma_{c2}$).

ACOUSTIQUE. — *Le module de rigidité et la tension par unité de surface de la section, paramètres sensibles du rendement musical d'une corde harmonique.*
Note (*) de M. ÉMILE LEIPP, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'expérience courante conduit les instrumentistes utilisant des cordes harmoniques à sélectionner celles qui présentent une rigidité déterminée; on a donc étudié la relation entre rigidité et rendement musical des cordes.

L'expérimentation a porté sur environ 200 cordes de structure et de nature diverses. Ces cordes sont tendues sur un sonomètre. On colle, à même la corde, à 5 cm du sillet, une aiguille de papier (longueur 2 cm, masse négligeable). Un archet normal de violon, posé à 4 cm du sillet, défile à une vitesse de l'ordre de 1 cm/s en exerçant sur la corde une pression donnée (200 g). Sous l'effet de la force tangentielle déterminée par le frottement de l'archet, l'aiguille tourne d'un angle φ ; cet angle atteint son maximum quand le coefficient d'adhérence de la mèche colophanée est dépassé par le couple de torsion de la corde. La corde décroche alors de la surface colophanée et revient vers sa position initiale avec une vitesse de torsion qui décroît, et s'annule quand le coefficient de frottement de la mèche redevient égal au couple de torsion; la corde amorce alors une nouvelle période torsionnelle et ainsi de suite. On se trouve donc devant une oscillation de relaxation torsionnelle, qui est une conséquence directe de la variation du coefficient de frottement des surfaces colophanées avec leur vitesse de défilement relative ⁽¹⁾. On peut mettre en évidence et isoler cette fréquence torsionnelle; il suffit de rechercher, pour une corde donnée, une pression d'archet assez forte pour atténuer la vibration transversale de la corde; dans toutes les cordes harmoniques étudiées, on entend alors une note plus grave que le fondamental transversal de la corde, et qui correspond aux vibrations de torsion. La fréquence de cette note varie avec la nature et la structure de la corde utilisée.

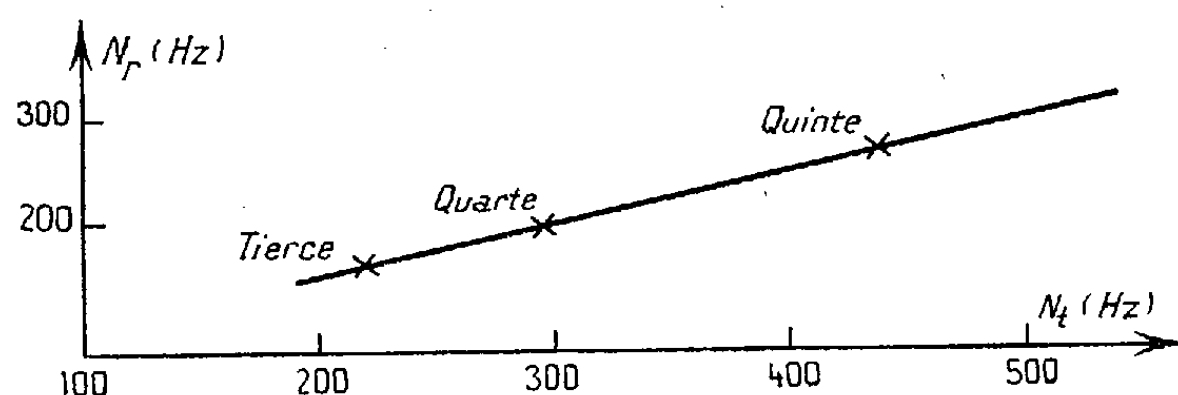
On peut considérer toute corde excitée par un archet comme la somme de deux pendules de torsion ayant leur base solidaire au point d'attaque de l'archet. L'amplitude angulaire de la vibration torsionnelle est déterminée, d'une part, par le pouvoir adhérent de la colophane (fonction de la composition chimique du produit, de la pression de l'archet sur la corde, de la vitesse de défilement, de la température, etc.), et d'autre part, par le couple de torsion de la corde [qui est de la forme $C = (G\varphi\pi r^4)/2L$, G étant le module de rigidité, φ l'angle de torsion, r le rayon de la corde et L sa longueur]. La fréquence de torsion sera de la forme

$$N_r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi r^4 G}{2L.I}}$$

(I , moment d'inertie). Si l'on compare des cordes de longueur et de rayon

identiques, leurs fréquences torsionnelles respectives seront fonction du rapport G/I .

Dans le jeu normal d'un instrument à archet, il est impossible de produire des vibrations transversales sans produire aussi des vibrations torsionnelles. Les deux modes vibratoires étant appliqués à un même corps matériel, il en résulte un mouvement vibratoire complexe, le rendement musical étant fonction de l'intervalle entre les deux modes élémentaires; la simplicité numérique des rapports détermine à la fois le caractère consonnant ou dissonant du son résultant, et la durée des transitoires ⁽²⁾; d'où l'idée d'étudier l'intervalle entre vibration transversale et vibration torsionnelle des cordes.



A titre d'exemple, on a monté sur le sonomètre une corde de nylon : \varnothing , 0,72 mm; longueur vibrante, 50 cm. On a augmenté graduellement la tension de la corde; en première approximation seul G varie de façon notable. On a mesuré les fréquences transversales (N_t) et les fréquences torsionnelles (N_r) corrélatives, pour des tensions variant de 2 200 g (note La 2, 220 Hz) à 10 800 g (Si 3, 496 Hz). Les résultats sont résumés dans la figure.

La fréquence transversale monte plus vite que la fréquence de torsion; l'intervalle entre les deux fréquences varie donc et, avec lui, le rendement musical. Il est possible de déterminer les tensions auxquelles une corde aura un rendement intéressant. Pour l'exemple précédent, on a calculé les tensions où l'intervalle transversal-torsionnel a des valeurs simples.

On a trouvé :

à 2 200 g (fréquence transversale 220 Hz), rapport $5/4$ (intervalle de tierce majeure);

à 3 800 g (fréquence transversale 296 Hz), rapport $4/3$ (intervalle de quarte);

à 8 300 g (fréquence 440 Hz), rapport $3/2$ (intervalle de quinte).

On a vérifié que le rendement auditif était supérieur à ces trois tensions, et que le timbre avait chaque fois un caractère différent, selon l'intervalle transversal-torsionnel.

Cet intervalle est déterminé par le rapport des deux équations élémentaires des fréquences transversales et de torsion; sous leur forme simpli-

fiée, on a

$$N_t = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{t_1}{\mu}} \quad \text{et} \quad N_r = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{G}{\mu}};$$

t_1 , tension par unité de surface de la section; μ , densité; L , longueur; G , module de rigidité.

D'où $N_t/N_r = G/t_1$.

L'intervalle entre vibration transversale et vibration torsionnelle d'une corde, qui détermine partiellement son rendement acoustique est donc fonction, non de G ou de t_1 isolément, mais de leur rapport, c'est-à-dire de l'intervalle musical entre transversal et torsionnel.

Nous n'avons envisagé ici que les fréquences fondamentales; il est évident que les harmoniques respectifs des deux modes vibratoires jouent leur rôle ici.

En résumé, le spectre d'une corde isolée excitée à l'archet, comprend donc la somme de trois modes vibratoires distincts coexistants, avec leurs harmoniques respectifs : *vibration transversale*, paramètres : longueur, tension, masse linéique; *vibration longitudinale* ⁽³⁾, paramètres : module d'élasticité et masse spécifique; *vibration de torsion*, paramètres : module de rigidité et tension par unité de surface de la section.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) CHARRON, *Théorie de l'archet* (Thèse, Toulouse, 1917).

(2) WINCKEL, *Influence des facteurs psycho-physiologiques sur la sensation de consonance-dissonance* (Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, *Acoustique musicale*, Marseille, 1958, p. 61).

(3) E. LEIPP, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3278.

ÉLECTRICITÉ. — *Action d'un champ électrique sur les propriétés diélectriques du sulfate de glycolle.* Note (*) de M. JEAN CHAPPELLE et Mlle LUCIENNE TAUREL, transmise par M. Louis Néel.

Le sulfate de glycolle est un cristal qui possède des propriétés diélectriques remarquables suivant son axe binaire ⁽¹⁾. Nous nous proposons de montrer qu'elles s'interprètent parfaitement bien lorsqu'on suppose que suivant cette direction, le champ électrique E et la polarisation P sont liés par une relation du type : $E = aP + bP^3 + cP^5$ (A) ou, approximativement : $E = aP + bP^3$ (B).

Cas où le cristal n'est soumis à l'action d'aucun champ continu. — La relation (B) entraîne : $P(a + bP^2) = 0$.

1° Au-dessus du point de transition, la condition $P=0$ est satisfaite. Pour un faible champ alternatif appliqué, $dE = a dP$. On constate que $a = 1/k_0 = 4\pi/\varepsilon_0 = [4\pi(t - t_0)]/C$, où C est la constante de Curie et t_0 la température de transition.

Nous avons obtenu : $t_0 = 50^\circ \text{C}$ et $C = 3\,300^\circ \text{C}$.

Alors que t_0 ne varie pas d'un échantillon à un autre, les valeurs de C peuvent subir des variations importantes. C est généralement compris entre $2\,800$ et $3\,300^\circ \text{C}$, même lorsque les échantillons examinés proviennent du même monocristal.

Ceci montre la nécessité de faire porter toutes les mesures qui vont être décrites sur le même échantillon.

2° Au-dessous du point de transition, c'est la condition $a + bP^2 = 0$ qui est réalisée. Il apparaît une polarisation P_0 telle que $P_0^2 = -a/b$.

Dans la mesure où a est représenté par la même expression que précédemment, et où b varie peu avec la température, P_0^2 est une fonction linéaire de la température.

L'étude des cycles d'hystérésis du sulfate de glycolle ⁽²⁾ nous a permis de constater qu'entre 50 et 40°C , on a :

$$P_0^2 = 3,02 \cdot 10^6 (50 - t) \text{ u.é.s.C.G.S.,}$$

d'où $b = 1,26 \cdot 10^{-9}$ dans cet intervalle de température.

Cas où le cristal est soumis à l'action d'un champ électrique continu. — Lorsqu'on se place dans le cas où $E = aP + bP^3$:

$$\frac{dE}{dP} = \frac{4\pi}{\varepsilon} = a + 3bP^2 \quad \text{et} \quad b = \frac{64\pi^3}{27E^2} \left[\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right] \left[\frac{2}{\varepsilon_0} + \frac{1}{\varepsilon} \right]^2.$$

Dans cette expression, ε est la constante diélectrique lorsqu'un champ E est appliqué au cristal, et ε_0 la constante diélectrique en absence de champ.

Nous indiquons dans le tableau ci-dessous les valeurs obtenues pour b

en fonction de la température, lorsqu'on applique au cristal des champs inférieurs ou égaux à 1 000 V/cm.

$t^{\circ}\text{C} \dots\dots$	57.	56,1.	54,5.	54.	52,2.	52,1.	51,2.
$b \cdot 10^9 \dots\dots$	1,15	1,17	1,23	1,24	1,21	1,29	1,27

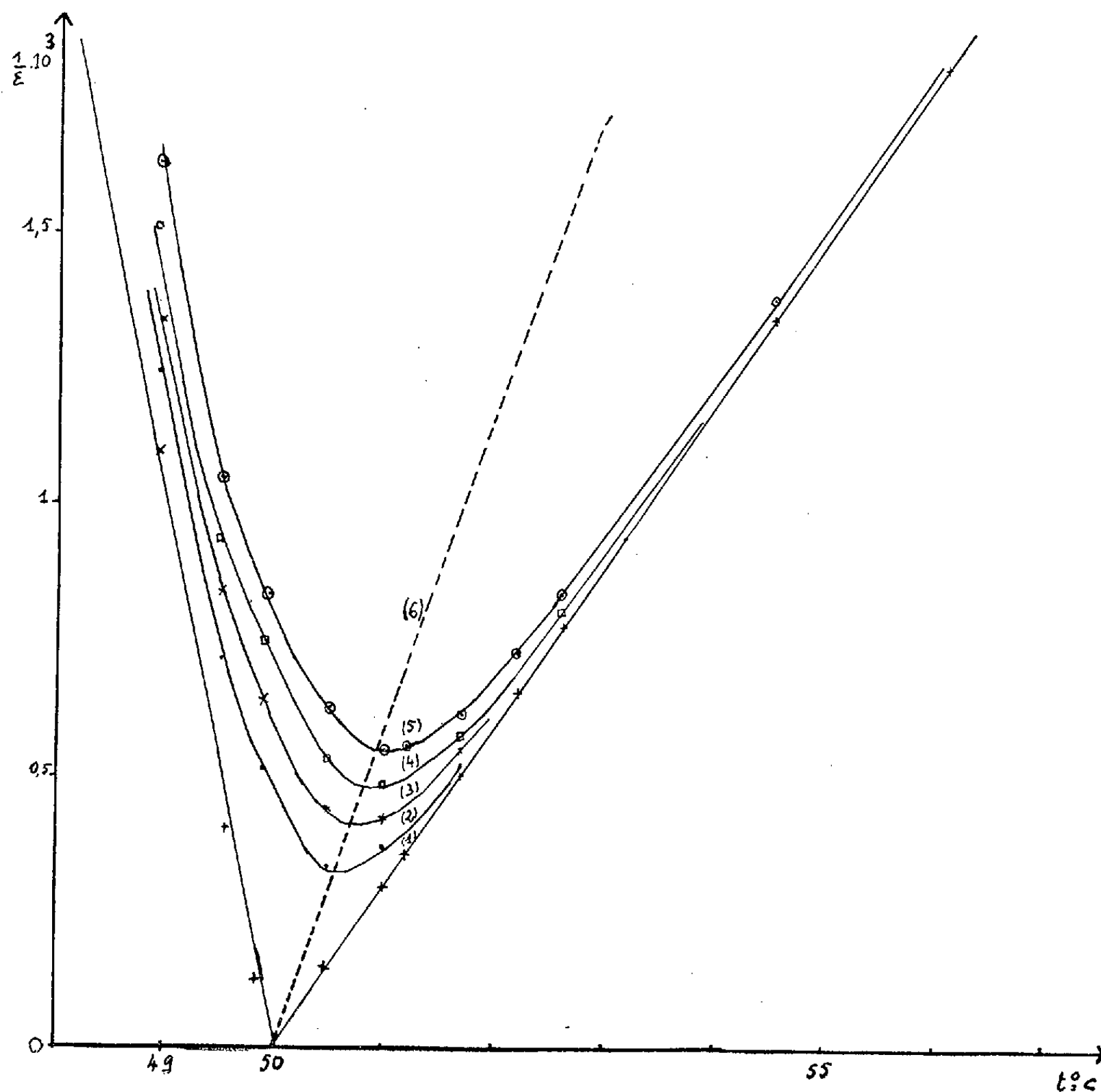


Fig. — Courbe donnant $1/\varepsilon$ en fonction de la température.

- (1) Champ appliqué, $E = 0$;
- (2) " " $E = 490$ V/cm;
- (3) " " $E = 725$ "
- (4) " " $E = 965$ "
- (5) " " $E = 1200$ "
- (6) Droite de pente 2α .

La précision est de l'ordre de 4 %; il y a donc un excellent accord entre la détermination directe de b et celle qu'on déduit de l'étude de la polarisation spontanée.

Pour des champs appliqués supérieurs à 1 000 V/cm, il faut utiliser la formule (A) faisant intervenir un terme c , que nous avons trouvé égal à $1,1 \cdot 10^{-16}$, mais sa détermination est peu précise.

Par ailleurs, lorsque la formule (B) est valable, le lieu des minimums des courbes donnant $1/\varepsilon$ en fonction de t pour une tension donnée est une droite de pente $2a$. C'est bien ce qu'on constate sur la figure.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) S. HOSHINO, T. MITSUI, F. JONA et R. PEPINSKY, *Phys. Rev.*, 107, n° 5, 1955, p. 1255.

(2) L. TAUREL, E. POUREL et F. THOMASSIN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 70.

(Laboratoire des Recherches physiques, Faculté des Sciences, Paris.)

MAGNÉTISME. — *Nouveaux résultats expérimentaux concernant l'effet Hall des couches minces de nickel.* Note (*) de MM. **ANTOINE COLOMBANI** et **GUY GOUREAUX**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons déjà donné un certain nombre de résultats expérimentaux concernant la conductibilité électrique (mesurée sous vide) et l'effet Hall (mesuré dans l'air) de couches minces de nickel obtenues par évaporation sous vide (10^{-6} mm Hg) ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾.

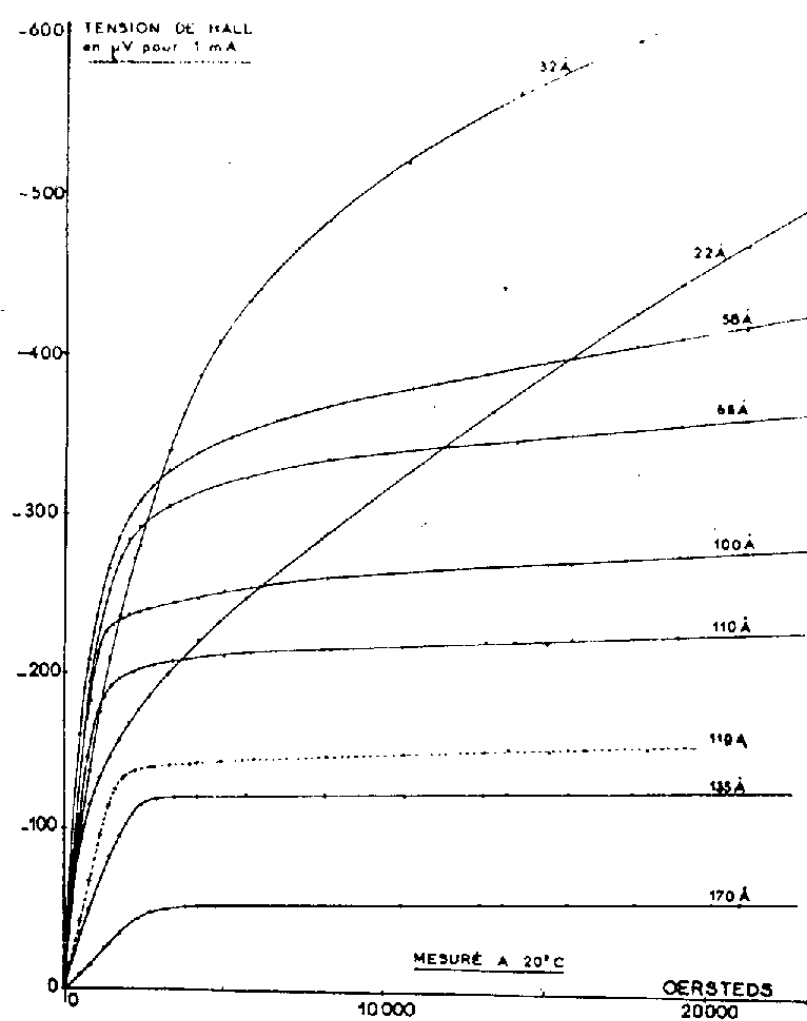


Fig. 1.

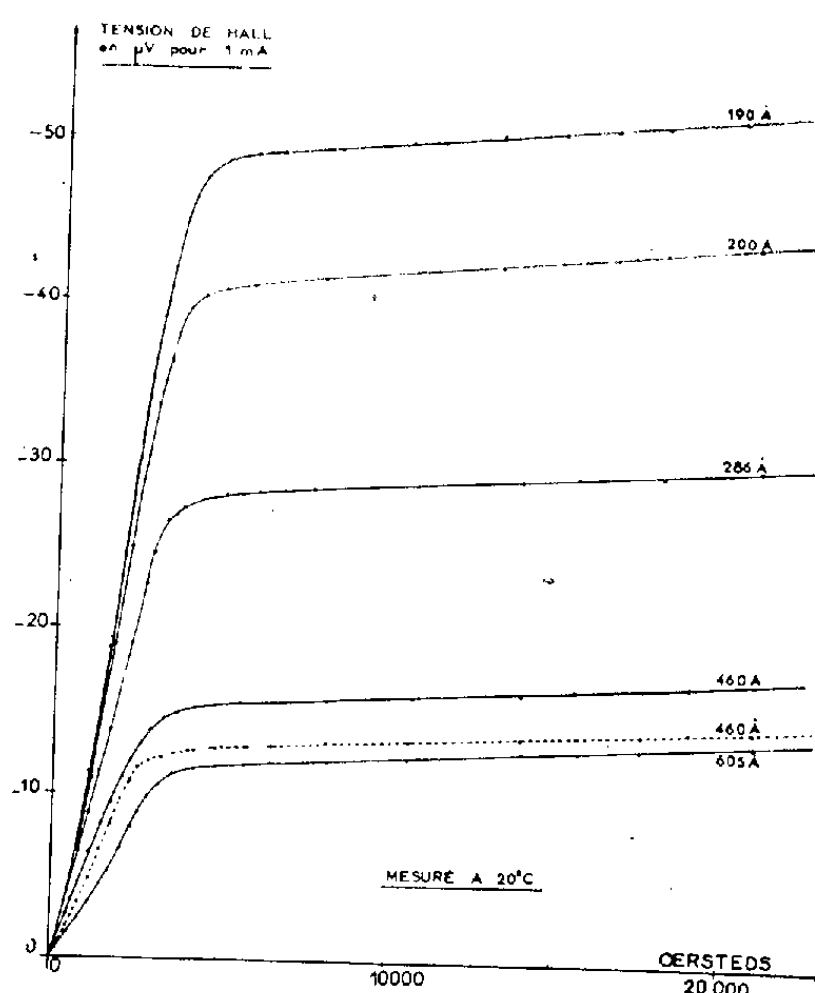


Fig. 2.

Nous en présentons de nouveaux portant sur la mesure sous vide poussé de l'effet Hall et de ses variations avec la température depuis 20°C jusqu'à 400°C .

Les mesures sont faites en courant alternatif ⁽²⁾; le champ magnétique (0 à 25 000 Oe) est obtenu par un électroaimant dont les pièces polaires sont sous vide et l'élévation de température fournie par un petit four en tantale placé entre les pôles. Toutes les mesures sont faites sous vide.

1. *Effet Hall en fonction du champ (champ perpendiculaire au dépôt) à la température ambiante.* — Il est négatif (fig. 1 et 2).

Pour les épaisseurs supérieures à 180 Å il semble bien que la saturation du phénomène ferromagnétique est acquise pour 6 000 Oe (valeur usuelle), ce qui correspond à $I_s = 480$ C. G. S. Aux épaisseurs inférieures à 180 Å l'induction nécessaire à la saturation croît lorsque l'épaisseur diminue.

Les coudes des courbes de Hall s'arrondissent caractérisant une aimantation difficile. Au-dessus d'une résistivité superficielle de 100Ω (au-dessous

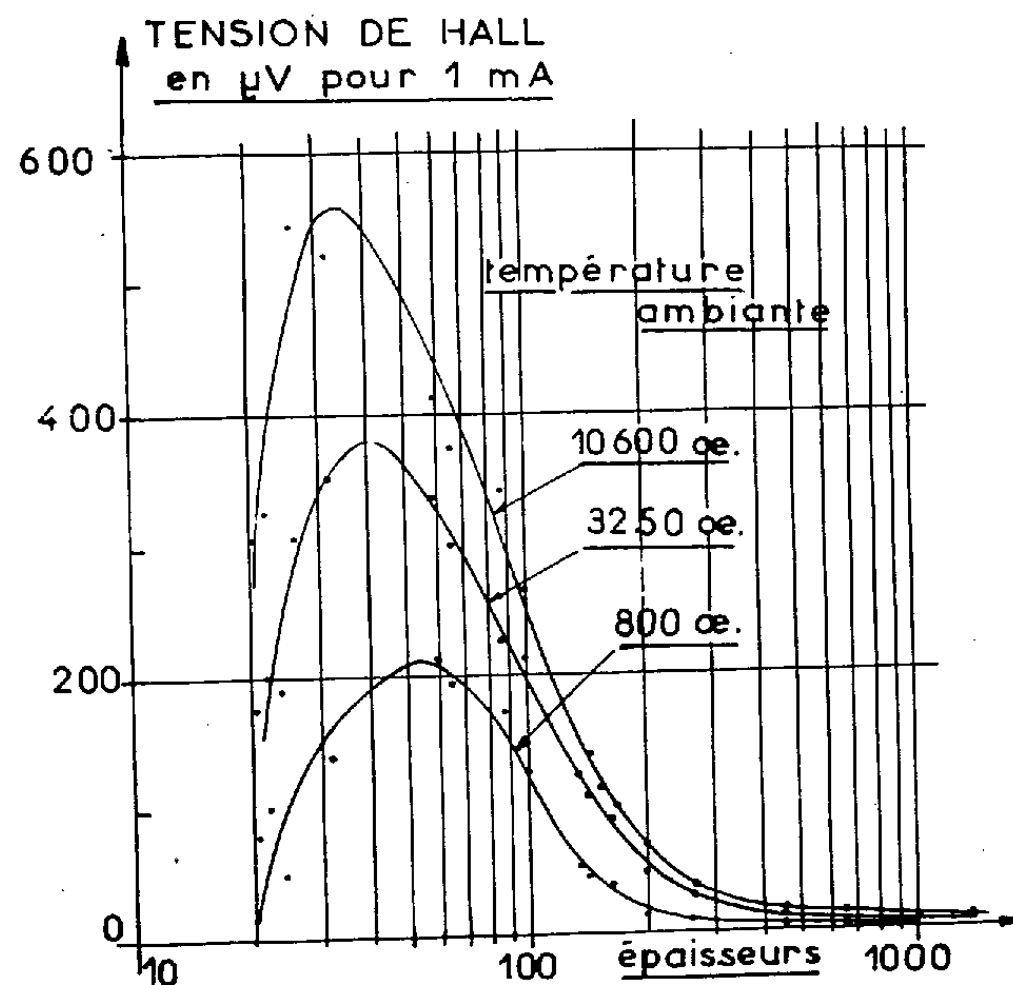


Fig. 3.

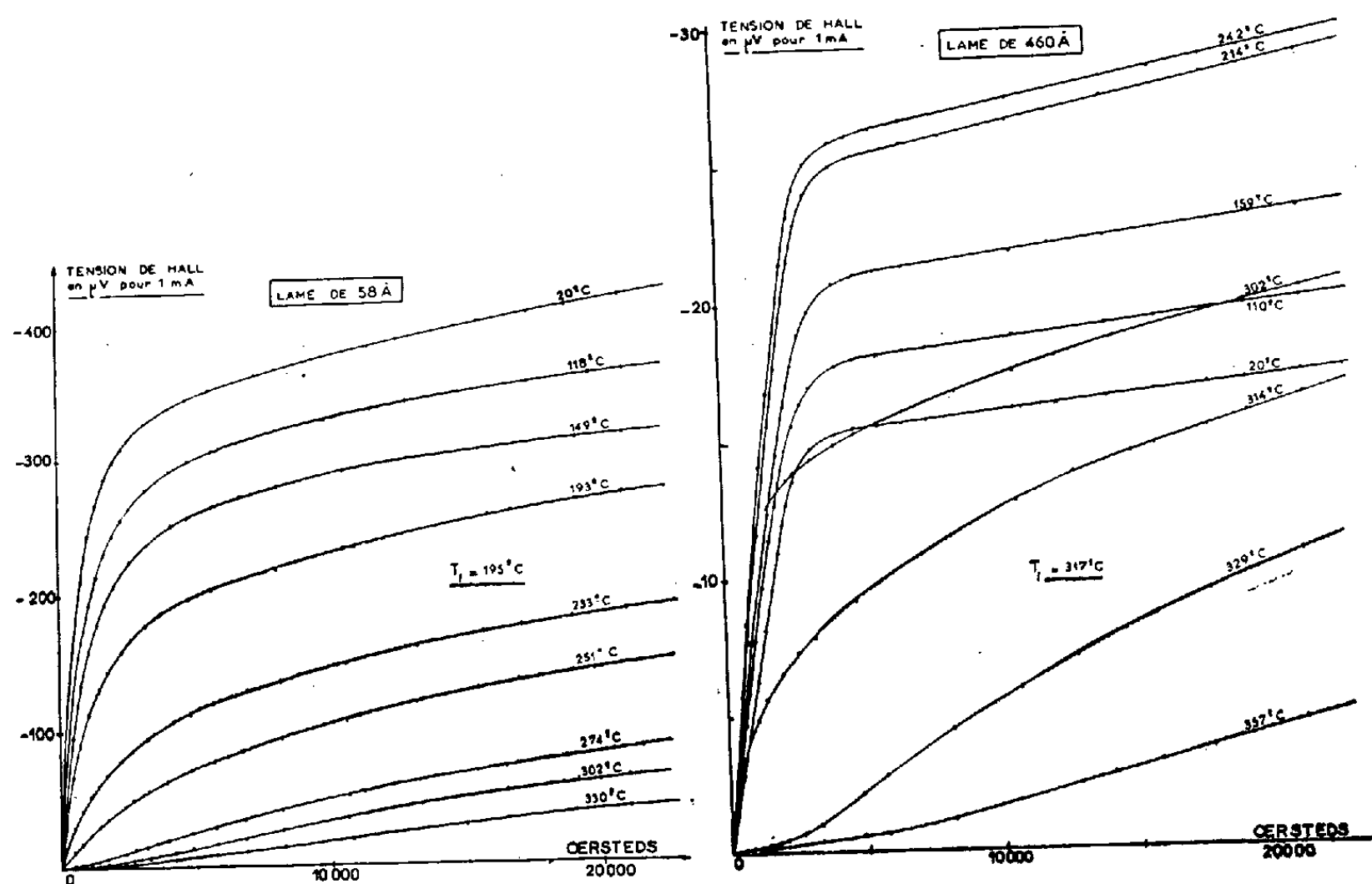


Fig. 4.

Fig. 5.

de 40 \AA environ) il y a un affaissement des courbes : la tension de Hall pour un champ donné décroît lorsque l'épaisseur diminue. A la température ambiante, le réseau de la figure 3 indique un maximum très net de la tension de Hall, maximum qui se déplace en décroissant vers les fortes épaisseurs.

La comparaison des courbes (fig. 1 et 2) avec celles que nous avons publiées antérieurement indique déjà l'influence importante de l'air adsorbé sur les propriétés magnétiques de ces lames :

D'abord l'effet Hall — toutes choses égales — est beaucoup plus important lorsqu'il est mesuré sous vide que lorsqu'il est mesuré dans l'air [courbes pointillées, fig. 1 et 2 ainsi que ⁽³⁾].

Ensuite les pentes à l'origine $(de/dB)_0$ sont plus grandes mesurées sous vide que dans l'air.

2. *Effet Hall en fonction de la température.* — Les figures 4 et 5 donnent les isothermes (20 à 360° C) de l'effet Hall. Nous n'indiquerons que celles relatives à deux épaisseurs caractéristiques : 58 et 460 Å.

L'allure des isothermes relatives à 58 Å s'accorde bien avec l'existence d'un point de Curie $T_f = 468^\circ \text{K}$ que nous avons déterminé par l'étude de l'évolution thermique de la conductibilité électrique ⁽¹⁾.

Pour les lames d'épaisseur supérieure à 100 Å il apparaît un phénomène supplémentaire : au-dessus de 20° C l'élévation de température produit initialement un accroissement de l'effet Hall. Ce n'est qu'ensuite qu'il décroît rapidement déterminant un point de Curie qui correspond bien à nos prévisions antérieures (590° K pour 460 Å).

(*) Séance du 15 juillet 1959.

⁽¹⁾ G. GOUREAUX et A. COLOMBANI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 740; A. COLOMBANI et G. GOUREAUX, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1979; 248, 1959, p. 380.

⁽²⁾ G. GOUREAUX, P. HUET et A. COLOMBANI, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 189; G. GOUREAUX et A. COLOMBANI, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 543.

⁽³⁾ A. COLOMBANI, G. GOUREAUX et P. HUET, *Colloque international de Magnétisme*, Grenoble, 2-6 juillet 1958 (*J. Phys. Rad.*, 20, nos 2-3, 1959, p. 303-309).

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le calcul approché de bascules bistables à transistors à jonction. Cas des bascules à résistance d'émetteur commune.*
Note (*) de M. CHRISTIAN MIRA, transmise par M. Charles Camichel.

La détermination approchée d'une caractéristique représentant le fonctionnement statique d'une bascule à résistance d'émetteur commune, permet d'obtenir des relations liant les paramètres du circuit. Ces relations ajoutées à d'autres ayant trait à des conditions particulières et au fonctionnement dynamique rendent possible le calcul de tous les éléments de la bascule.

La figure 1 représente la bascule étudiée, la tension E_0 est négative et les transistors T_1 et T_2 sont du type PNP. Le plan de l'étude sera le même que celui que nous avons déjà adopté pour les bascules bistables à double source de polarisation ⁽¹⁾. Dans ce cas la source de tension E_1 du circuit de base qui permet d'amener les transistors à la coupure, rendant ainsi possible la bistabilité, est remplacée par une résistance R_e commune aux deux émetteurs. La caractéristique « statique » $I_{c1} = f(V_{ce1})$ représentée sur la figure 3 sera tracée en utilisant le montage de la figure 2 où V_{c1} ($V_{c1} < 0$) est une source de tension variable. Cette caractéristique présente une hystérésis analogue à celle qu'on rencontre dans le fonctionnement d'un « Trigger de Schmitt ». Dans la région OA, T_1 est saturé, T_2 bloqué; le segment AC' correspond à T_1 actif et T_2 bloqué, tandis que dans la zone B'P' T_1 est bloqué, T_2 actif. Dans la région C'BB'C les points de fonctionnement sont en équilibre instable.

La droite de charge de pente $-(R_c)^{-1}$ passera par le point P d'abscisse $E_0 + V_e$. On supposera, d'une part, $R_c \ll R_k + R_b$ et, d'autre part, que l'impédance d'entrée du transistor conducteur est grande devant R_b . Deux points d'équilibre stable M et P' sont obtenus. L'étude sera faite pour une bascule non saturée (bascule rapide), la pente de la droite de charge est donc telle que M se situe dans la région AC'.

Pour déterminer les points AC' BB'C nous ferons les approximations suivantes : le segment AB est horizontal, les segments C'C et B'B sont verticaux, le courant inverse I_{c0} de la diode collecteur base avec émetteur en circuit ouvert, est négligeable.

On pose

$$m = R_b(R_b + R_k)^{-1}, \quad Y = R_b(R_b + R_k + R_c)^{-1}, \\ \delta = R_c(R_e)^{-1}, \quad \mu = R_b(R_e)^{-1}, \quad \beta = \alpha(1 - \alpha)^{-1}.$$

β étant le gain en courant du montage émetteur commun, V_{be} sera la chute de tension base-émetteur du transistor conducteur qu'on pourra prendre, pour les transistors au germanium courants, égale à 0,2 V. On obtient les résultats suivants en supposant qu'un transistor conduit dès que sa tension base est inférieure à sa tension émetteur.

Pour le point B :

$$I_{c1} = -\alpha(YE_0 + V_{be})(R_e)^{-1}, \quad V_{ce1} = (1-m)(YE_0 + V_{be})(m)^{-1};$$

Pour le point C :

$$I_{c1} \simeq 0, \quad V_{ce1} = -V_{be}(m)^{-1} - (m-1)E_0(\alpha m \delta + 1)^{-1};$$

Pour le point A :

$$I_{c1} = -\alpha(YE_0 + V_{be})(R_e)^{-1}, \quad V_{ce1} = -V_{be} \simeq -0,2 \text{ V.}$$

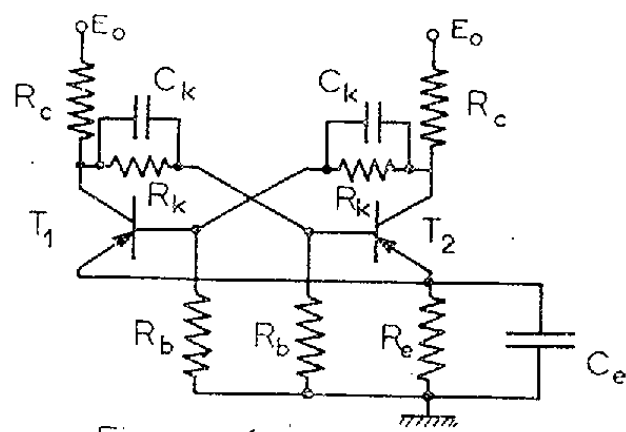


Figure 1

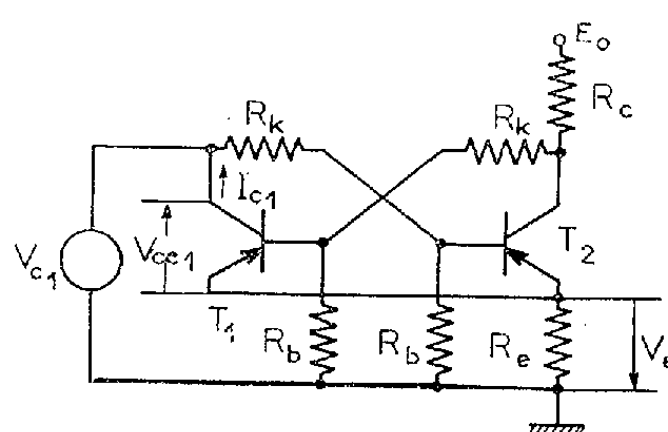


Figure 2

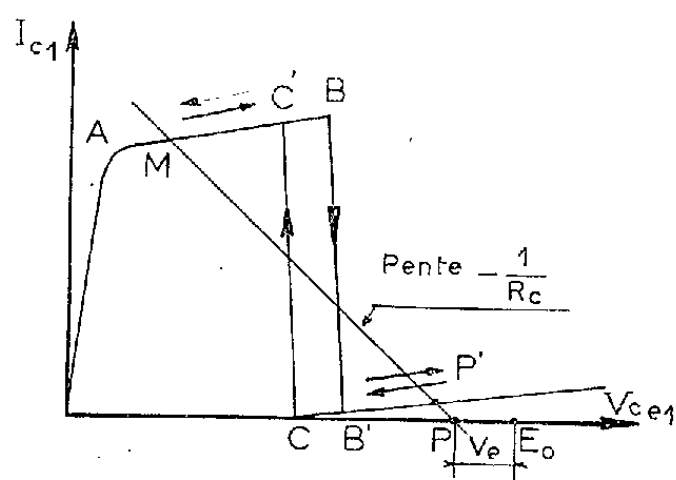


Figure 3

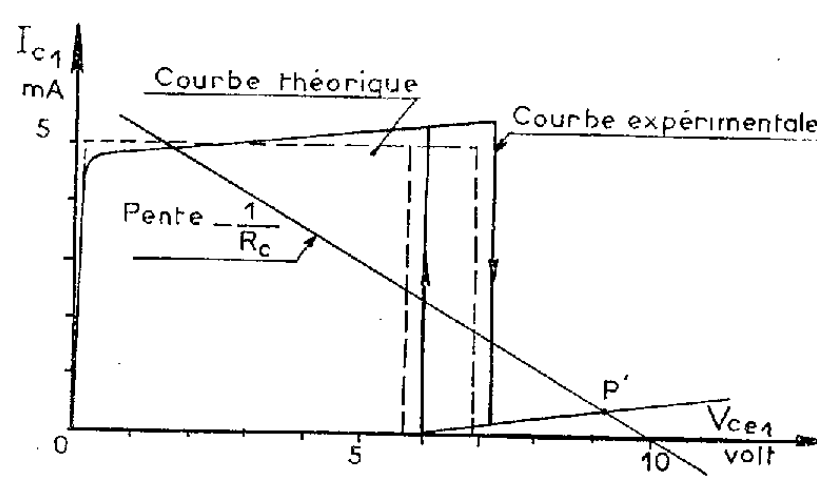


Figure 4

Le point P' aura pour abscisse

$$V_{ce1} = -(YE_0 + V_{be}) + (TR_b + R_k)(R_b + R_k + R_c)^{-1}E_0$$

et sera par ailleurs sur la droite de charge.

La variation de tension collecteur sera

$$(1) \quad \Delta V_c = Y \delta (\mu)^{-1} E_0 - \alpha \delta (YE_0 + V_{be}).$$

La synthèse du circuit s'obtient à partir des relations suivantes :

$$(2) \quad -(YE_0 + V_{be}) + m E_0 (\alpha m \delta + 1)^{-1} > 0,$$

inégalité traduisant la bistabilité, c'est-à-dire que C' est au-dessus de la droite de charge

$$(3) \quad Y < 1 + \Delta V_c (E_0)^{-1} - Y \delta (\mu)^{-1},$$

inégalité relative à la non-saturation, A doit être au-dessous de la droite

de charge

$$(4) \quad (YE_0 + V_{be}) - (R_b + R_k)(R_b + R_k + R_c)^{-1}E_0 > (m-1)(YE_0 + V_{be})(m)^{-1},$$

$$(5) \quad (m-1)(YE_0 + V_{be})(m)^{-1} > V_{be}(m)^{-1} + (m-1)E_0(\alpha m \delta + 1)^{-1}.$$

En supposant que R_b est très faible devant l'impédance d'entrée du transistor, on obtient une nouvelle condition qui se réduit à

$$(6) \quad \mu \ll \beta.$$

De même la condition de stabilité en température peut s'écrire

$$(7) \quad \mu \ll (\Delta I_c)(I_{c_0})^{-1}.$$

L'étude du régime dynamique fixera enfin les valeurs de C_k et C_e . En effet, si f_M est la fréquence maximum de fonctionnement, on peut prendre

$$(8) \quad C_k = 0,33(R_b + R_c + R_k)[(R_b + R_c)R_k f_M]^{-1}.$$

On vérifiera de plus que l'atténuateur formé par $R_k R_b$ est toujours « surcompensé » c'est-à-dire

$$(9) \quad C_k > R_b(C_e C_{b'e})(C_e + C_{b'e})^{-1}(R_k)^{-1}.$$

$C_{b'e}$ étant la capacité du schéma en π , équivalent à un émetteur commun, dont la valeur est en général donnée par le constructeur.

C_e sera choisi tel que

$$(10) \quad (2\pi f_\alpha R_e)^{-1} \ll C_e < 0,33 f_M R_e,$$

f_α étant la fréquence de coupure du transistor.

Pour le calcul du circuit on se donne les transistors, E_0 , ΔV_c , ΔI_c et f_M :

a. On détermine Y tel que $-V_{be}(E_0)^{-1} \ll Y < 1 + \Delta V_c(E_0)^{-1}$.

b. On choisit $\mu \ll \beta$ et la relation (1) définit δ .

c. On calcule $R_e = -\alpha(YE_0 + V_{be})(\Delta I_c)^{-1}$, $R_b = \mu R_e$, $R_c = \delta R_e$.

d. $R_k = [R_b(1-Y) - YR_c](Y)^{-1}$ et on vérifie les conditions (2), (3), (4), (5).

e. C_k et C_e sont déterminées par (8) et (10).

La figure 4 représente les courbes théorique et expérimentale obtenues pour une bascule utilisant des 2N 137, avec

$$E_0 = -12V, \quad \Delta V_c = 8V, \quad \Delta I_c = 5mA, \quad f_M = 500kc.$$

On trouve

$$\begin{aligned} R_e &= 430\Omega, & R_b &= 4,3k\Omega, & R_c &= 1430\Omega, \\ R_k &= 15,8k\Omega & C_k &= 100pF, & C_e &= 1000pF. \end{aligned}$$

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) C. MIRA, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3284.

ÉLECTRONIQUE. — *Variation du coefficient d'émission électronique secondaire de quelques métaux avec l'énergie des ions incidents.* Note (*) de M. PIERRE COUSINIÉ, M^{me} NICOLE COLOMBIÉ, MM. CHARLES FERT et RENÉ SIMON, transmise par M. Gaston Dupouy.

La variation du coefficient d'émission électronique secondaire en fonction de l'énergie cinétique des ions A^+ et H^+ a été étudiée pour des ions de 5 000 à 40 000 eV. Quelques hypothèses concernant le mécanisme de ce phénomène sont proposées.

Dans le cadre d'une étude générale du phénomène de l'émission électronique secondaire et en liaison avec des recherches de microscopie électronique à émission, nous avons mesuré le coefficient d'émission γ ($\gamma = I_e/I_i$; I_e , courant électronique secondaire; I_i , courant ionique incident) de

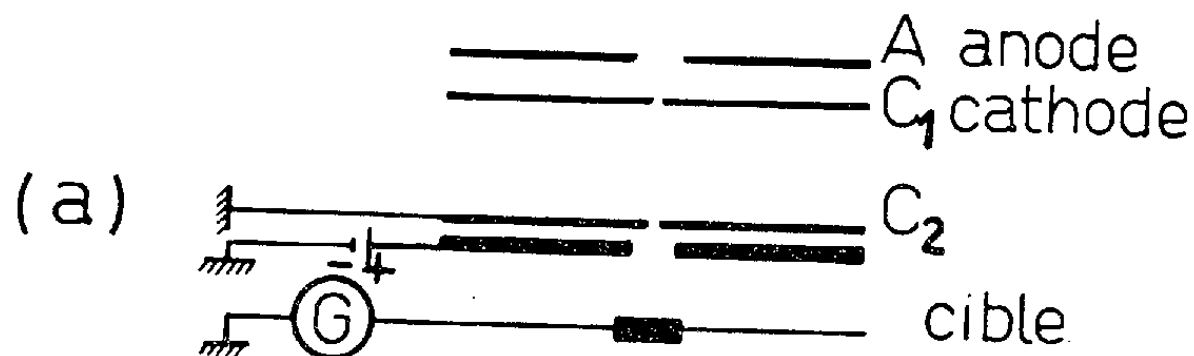


Fig. 1 a. — Schéma du montage expérimental ($V_A - V_{C_1} = 5\,000\text{ V}$; $V_{C_1} - V_{C_2} = 0$ à $35\,000\text{ V}$).

quelques métaux bombardés par des ions A^+ et H^+ d'énergie cinétique comprise entre 5 000 et 40 000 eV.

MONTAGE EXPÉRIMENTAL. — Notre montage est celui déjà décrit par Slodzian (6); nous lui avons apporté les modifications suivantes :

— un piège à air liquide disposé entre la pompe à diffusion et l'appareil permet de travailler avec une pression plus basse, ce qui réduit la contamination de la cible;

— le faisceau est plus intense que dans les expériences de Slodzian (5 à $10\text{ }\mu\text{A}$), ce qui assure mieux les conditions de pulvérisation sur la cible;

— la tension d'extraction de la cible est maintenue constante (5 000 eV); une accélération complémentaire est donnée par un générateur de tension réglable entre 0 et 35 000 V, la distance source-cible restant de l'ordre de 2 à 3 cm. Ce montage nous a permis de mesurer le coefficient d'émission secondaire d'une cible soumise à un bombardement d'ions de 5 000 à 40 000 eV, c'est-à-dire pour des énergies comparables à celles utilisées en microscopie électronique à émission (5).

Les précautions usuelles permettent de définir l'ouverture du faisceau et d'éviter divers effets secondaires.

RÉSULTATS. — a. *Variation du coefficient d'émission secondaire avec l'accélération des ions.* — Les figures 2 et 3 montrent les courbes de varia-

tion de γ en fonction de l'énergie cinétique, pour des ions A^+ et H^+ et différentes cibles. L'aspect de ces courbes est le même pour tous les métaux. Le coefficient γ commence à croître avec l'énergie cinétique des ions incidents, passe par un maximum et diminue ensuite. Ce phénomène semble général, mais la tension accélératrice utilisée ne permettant pas de dépasser 40 000 V, nous n'avons obtenu ce maximum que pour quelques métaux (Al, Ag, Zr, etc.).

Son existence est mise également en évidence par la comparaison de

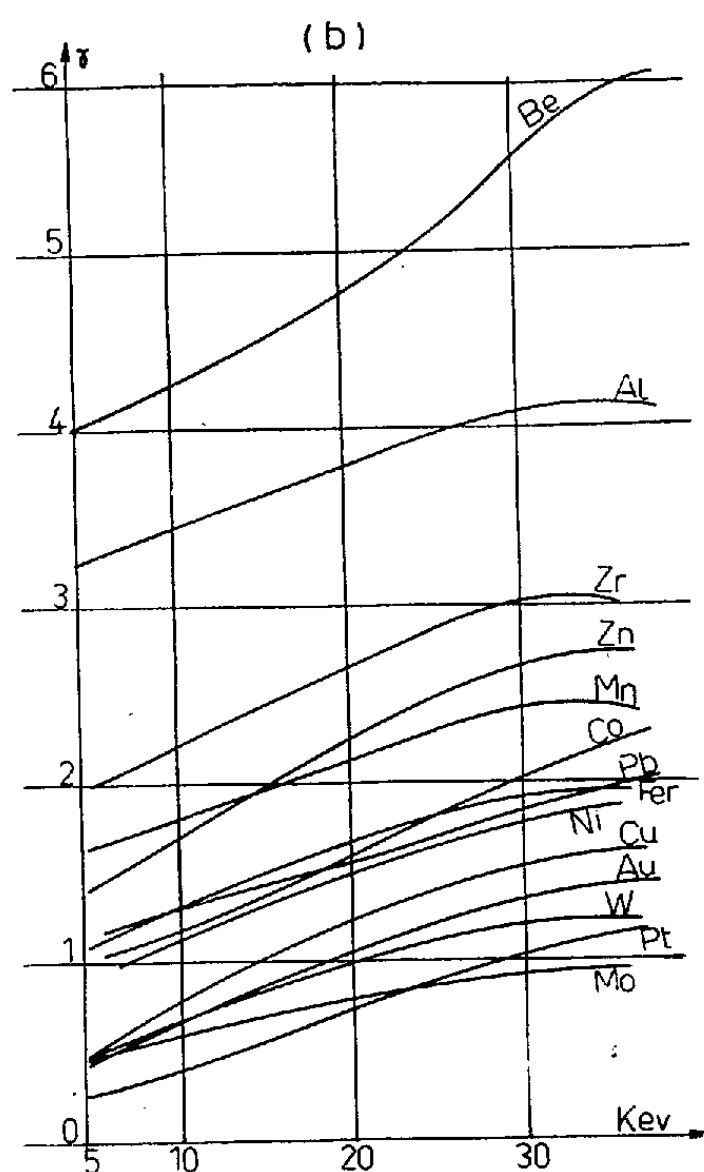


Fig. 1 b. — Variation des coefficients d'émission secondaire en fonction de l'énergie cinétique pour différents métaux (ions A^+).

nos résultats à ceux obtenus par Hiel, Bueckner, Clark et Fisk ⁽²⁾ : ces auteurs ont utilisé des ions d'énergie cinétique très supérieure à 50 kV; toutes les courbes obtenues ont alors une pente négative.

b. Valeurs absolues du coefficient d'émission secondaire. — Il existe de grandes différences entre les valeurs du coefficient γ pour divers métaux. Ces différences sont confirmées par le contraste des images en microscopie électronique à émission secondaire ⁽³⁾; elles avaient déjà été mises en évidence par Slodzian pour des ions de 5 000 eV. Cependant les résultats de cet auteur sont, en valeur absolue, plus élevés que les nôtres, tandis que le classement des métaux par coefficient d'émission secondaire croissant reste le même.

REMARQUE. — Les valeurs du coefficient γ déterminées ici, et leur variation avec l'énergie des ions incidents, rapprochées des résultats d'une étude

sur les spectres d'énergie des électrons émis sous l'action d'un faisceau d'ions ⁽³⁾, permettent de proposer les hypothèses suivantes ⁽⁵⁾.

Le mécanisme du phénomène serait très différent de celui qui intervient avec des ions de faible énergie ⁽¹⁾; il ne serait pas fondamentalement distinct du mécanisme de la production d'électrons secondaires sous l'action d'un faisceau primaire électronique d'énergie inférieure ou égale

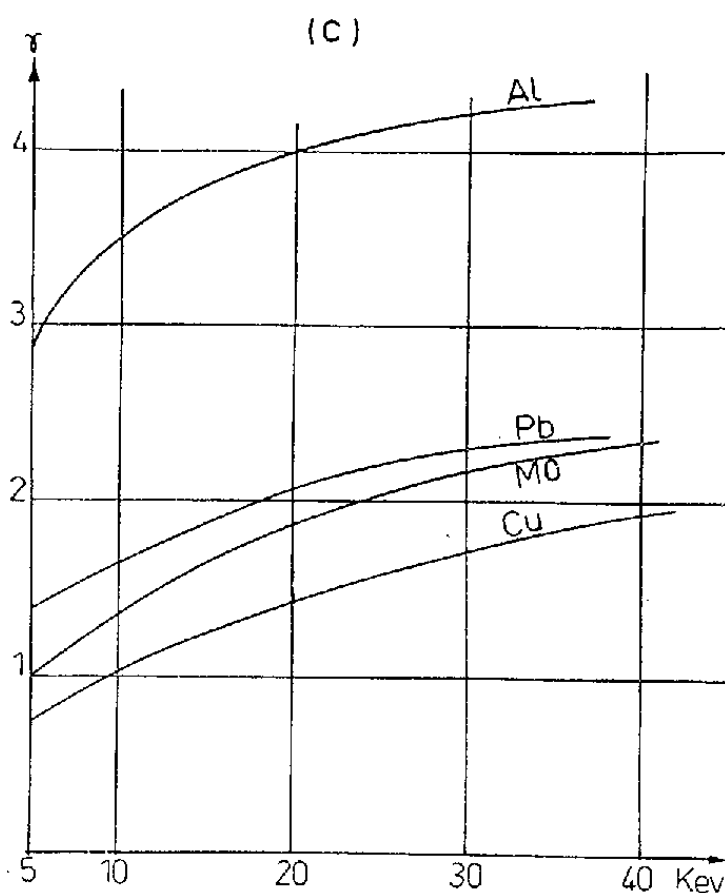


Fig. 1 c. — Variation des coefficients d'émission secondaire en fonction de l'énergie cinétique des ions H^+ sur divers métaux (ions H^+).

à 100 eV. Les ions incidents transmettraient une certaine énergie (de l'ordre de 20 eV) à un électron du métal. La suite du phénomène se déroulerait suivant un processus en cascade du type déjà décrit par Wolff ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾. Nous espérons soumettre la validité de ces hypothèses à l'expérience.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) H. D. HAGSTRÜM, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 244; 91, 1953, p. 543; 96, 1954, p. 325 et 336.

(2) HILL, BUECKNER, CLARK et FISK, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 463.

(3) PRADAL et SIMON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 438.

(4) WOLFF, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 56.

(5) SIMON, *Thèse*, Toulouse, 1959.

(6) SLODZIAN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3631.

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Formation de mâcles par condensation d'une vapeur métallique sur une face (111) d'un monocristal de cuivre. Dépôts d'or.* Note (*) de MM. **LUCIEN LAFOURCADE**, **PAUL LARROQUE** et **NGUYEN QUAT TI**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Dans une précédente Note ⁽¹⁾, nous avons montré l'influence de la direction du jet de vapeur sur la formation de mâcles de cuivre obtenues

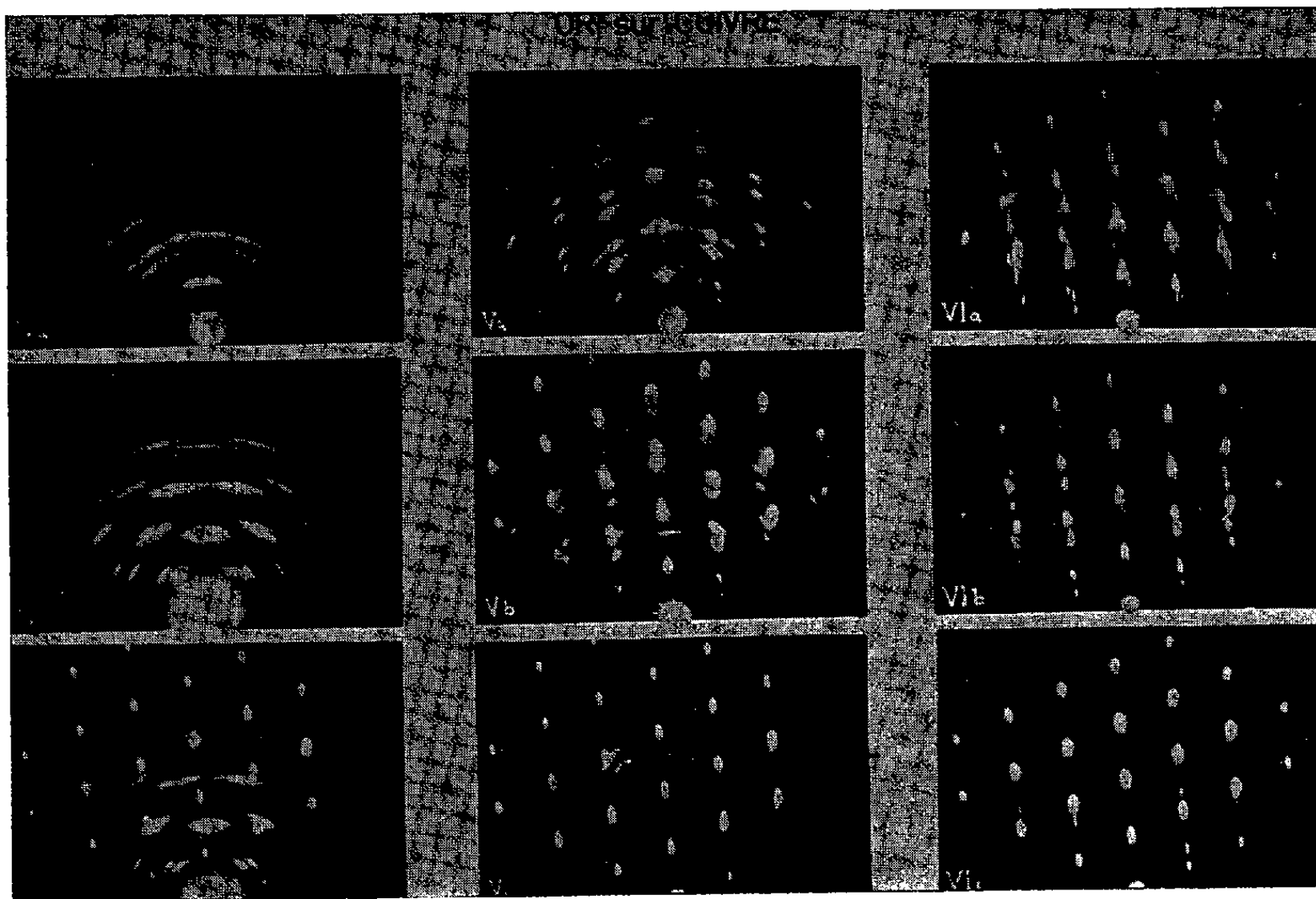


Fig. 1.

par condensation de la vapeur sur une face (111) d'un monocristal de cuivre. Il nous a paru intéressant de reprendre cette étude en déposant cette fois un autre métal de même structure (cubique à faces centrées) mais de constante réticulaire nettement différente ($a_{\text{Cu}} = 3,615 \text{ \AA}$, $a_{\text{Au}} = 4,078 \text{ \AA}$).

Les dispositifs expérimentaux (polissage, décapage ionique, diffraction des électrons par réflexion) restent les mêmes.

Incidence normale : Diagrammes IV (a, b, c). — Avant corrosion (IV a), on obtient des anneaux Debye-Scherrer presque continus, une corrosion modérée fait apparaître la même orientation préférentielle qu'avec le cuivre; enfin une corrosion plus complète redonne le diagramme du support sans qu'on ait pu observer les réflexions dues à la macle, ni même une véritable épitaxie de l'or sur le support monocristallin de cuivre.

Incidence à 45° : Diagrammes V (a, b, c). — Avant corrosion (V a), on

observe, comme avec le cuivre, les deux familles de réflexions avec la même intensité; il subsiste encore quelques anneaux peu intenses. Une corrosion modérée fait apparaître le cliché V *b* formé de la superposition de trois diagrammes. Ce cliché est commenté dans la figure 2. Les taches S sont celles du support monocristallin de cuivre; les taches E sont dues à l'épitaixie de l'or sur le monocristal de cuivre. Le rapport des distances de deux taches correspondantes au centre du diagramme est bien égal au rapport des constantes réticulaires, ce qui prouve qu'on a bien affaire séparément

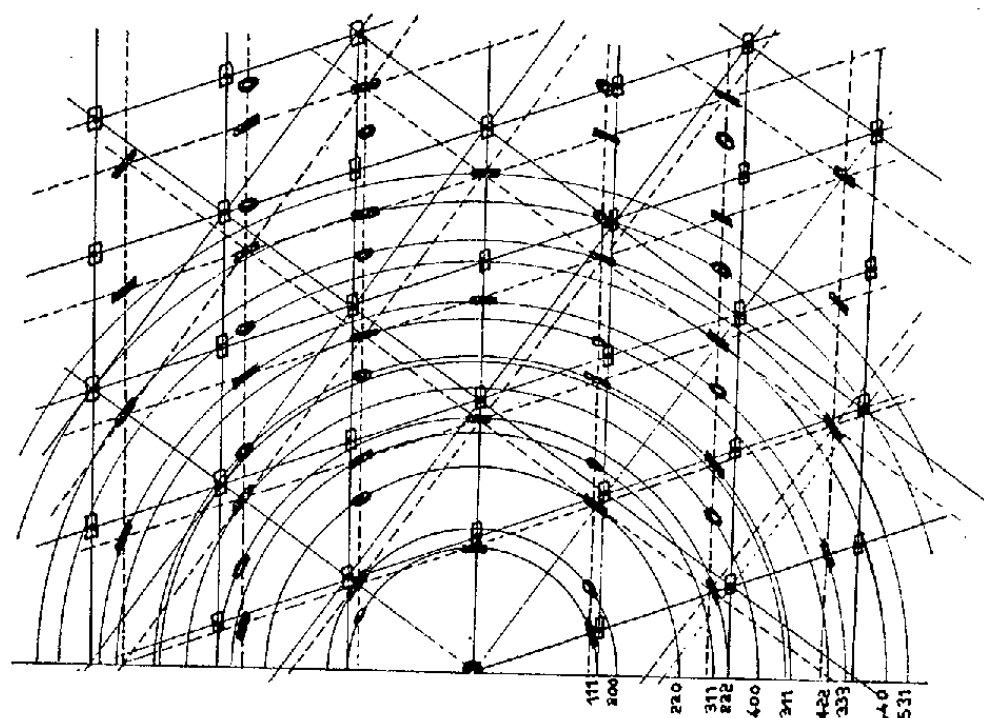


Figure 2

- POINTS S (SUPPORT)
- POINTS E (OR ÉPITAXIALE)
- POINTS M (MACLE D'OR)

à de l'or et à du cuivre purs et non à des réseaux mixtes. Enfin, les réflexions M sont dues au réseau de l'or qui s'est développé en macle sur le réseau du support. Dans le cliché V *c*, les réflexions de l'or ont pratiquement disparu.

Incidence presque rasante : Diagrammes VI (*a*, *b*, *c*). — Sur le diagramme VI *a*, avec un dépôt non corrodé, mais nécessairement très mince, on observe encore les réflexions du support et celles de l'or qui sont d'ailleurs dédoublées. Un seul jet d'ions de quelques secondes redonne un diagramme (VI *b*) contenant le double réseau de taches; il semble, cette fois, qu'il y ait formation de cristaux mixtes.

Conclusion : Mises à part les particularités dues à la différence des constantes réticulaires du métal déposé et du support (apparition des taches de diffraction de l'or épitaxiale) les résultats concernant l'influence du jet de vapeur confirment ceux obtenus avec les dépôts de cuivre.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(¹) L. LAFOURCADE, P. LARROQUE et NGUYEN QUAT TI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 230.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre de vibration et structure du nitrite de baryum hydraté*. Note (*) de MM. **ANDRÉ TRAMER** et **JEAN-PAUL MATHIEU**, transmise par M. Auguste Rousset.

Le nitrite de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s'obtient facilement en monocristaux volumineux par évaporation des solutions aqueuses. Sa structure cristalline n'est que partiellement connue : groupe $\text{D}_6^2\text{-D}_6^3$, dimensions de la maille qui contient 6 mol, position des atomes Ba ⁽¹⁾ et des molécules d'eau ⁽²⁾. On ne connaissait, d'autre part, que les spectres de diffusion ⁽³⁾ et d'absorption ⁽⁴⁾ des cristaux en poudre. Nous avons repris l'étude du spectre Raman et du spectre infrarouge de monocristaux orientés. Le tableau I donne les nombres d'onde σ observés et les intensités I; on a distingué en absorption les intensités relatives à des vibrations parallèles ou perpendiculaires à l'axe sénaire OZ; en diffusion, les valeurs des carrés des diverses composantes du tenseur de polarisabilité dérivé. On a indiqué également les attributions des fréquences aux vibrations fondamentales des ions NO_2^- et des molécules H_2O .

TABLEAU I.

Spectre Raman.			Spectre infrarouge.			
$\sigma(\text{cm}^{-1})$.	I.	Attributions.	$\sigma(\text{cm}^{-1})$.	$\text{I}_{\perp \text{OZ}}$.	$\text{I}_{\parallel \text{OZ}}$.	Attributions.
30...	XY tf?	Vibrations externes	811...	—	f	$\nu_2 \text{NO}_2^-$
50...	XZ f		820...	m	mF	
69...	XY m		826...	tf	m	
87...	XZ f		~950...	—	tF	$\nu_2 + 125$
108...	XY F		1 235...	tF	f	$\nu_3 \text{NO}_2^-$
125...	XZ mf		~1 300...	—	f	?
147...	XZ (et XY?) m		1 325...	m	F	$\nu_1 \text{NO}_2^-$
186...	XY (et XZ?) f		1 415...	—	f	$\nu_1 + 87$
200...	XZ tf?		1 655...	mF	f	$\nu'_2 \text{H}_2\text{O}$
245...	XX, YY, ZZ, f, l		2 090...	f	f	$\nu_1 + \nu_2$ ou $\nu_3 + \nu_2$
824...	$\text{XX} + \text{YY} \gg \text{ZZ}$ m	$\nu_2 \text{NO}_2^-$	2 540...	m	—	$\nu_1 + \nu_3$
~1 240...	XY, XZ tf	$\nu_3 \text{NO}_2^-$	2 630...	f	f	$2\nu_1$
1 328...	$\text{XX} + \text{YY} \gg \text{ZZ}$ F	$\nu_1 \text{NO}_2^-$	3 360...	m	m	$\nu'_1 \text{H}_2\text{O}$
3 360...	XX, YY, ZZ, f, l	$\nu'_1 \text{H}_2\text{O}$	3 500...	m	m	$\nu'_2 \text{H}_2\text{O}$
3 500...	XX, XY tf	$\nu'_3 \text{H}_2\text{O}$				

Le nombre des fréquences externes observées est bien inférieur à celui que la théorie prévoit pour la maille contenant 6 mol. Mais pour une molécule $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la théorie donne 18 vibrations externes, dont six seraient très faiblement actives en diffusion, si les ions NO_2^- étaient disposés symétriquement par rapport à l'ion Ba. Si l'on admet, de plus, que les couplages sont trop faibles entre les molécules de la maille pour séparer les fréquences, les 11 raies Raman observées sont de l'ordre du nombre prévu.

Les fréquences internes des ions NO_2^- ont à peu près la même valeur

que dans le nitrite de sodium ⁽³⁾. L'état de polarisation des raies de diffusion et d'absorption fournit des informations sur l'orientation des ions. Les raies de diffusion provenant des fréquences symétriques ν_1 et ν_2 sont fortement polarisées dans les cas où l'axe OZ est parallèle à la direction d'éclairement ($\rho_1 = 0,03$, $\rho_2 = 0,08$) ou normal au plan de diffusion ($\rho_1 = 6,5$, $\rho_2 = 10$), ce qui donne pour les composantes du tenseur de polarisabilité dérivé relatif à ces deux vibrations : $XX + YY \gg XZ$, $XY \gg ZZ$. Admettons que le tenseur des vibrations de l'ion NO_2^- soit le même dans $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ et dans NaNO_2 . Les mesures sur ce dernier composé ⁽⁴⁾ ont montré que le coefficient du tenseur de polarisabilité dérivé relatif à la bissectrice extérieure de l'angle $\widehat{\text{ONO}}$ est beaucoup plus grand que tous les autres. On peut en conclure que la direction \vec{u} de cette bissectrice est normale à l'axe OZ.

Cette conclusion est confirmée par l'étude du spectre infrarouge. Les bandes des vibrations ν_3 et $\nu_1 + \nu_3$, pour lesquelles le moment électrique est dirigé suivant \vec{u} , sont fortement polarisées dans le plan normal à OZ. L'intensité de la bande d'absorption ν_1 est difficile à apprécier, parce que cette bande se trouve trop proche de la bande ν_3 . La polarisation de la bande ν_2 , dont le moment dipolaire est parallèle à la direction \vec{v} de la bissectrice intérieure de l'angle $\widehat{\text{ONO}}$, permet d'estimer à $30^\circ \pm 5^\circ$ l'angle de \vec{v} et de l'axe OZ.

Partant des indices de réfraction de NaNO_2 , on peut calculer les polarisabilités de l'ion NO_2^- et, admettant l'orientation déterminée ci-dessus pour ces ions, en déduire la biréfringence due aux ions NO_2^- dans cette structure. On trouve, pour la raie D : $n_o - n_e = 0,09$, en bon accord avec la valeur expérimentale 0,10 ⁽⁵⁾.

Les fréquences de vibration de l'eau dans le cristal sont peu différentes de celle de la vapeur d'eau, ce qui indique que les liaisons par hydrogène ne sont pas très importantes. Les molécules d'eau conservent un axe de symétrie binaire, situé dans un plan normal à OZ. Cet axe a la direction de la bissectrice intérieure de l'angle $\widehat{\text{HOH}}$, qui doit être également celle du moment dipolaire \vec{p}_s créé par les vibrations symétriques ν_1 et ν_2 . La direction de la bissectrice extérieure, qui est celle du moment dipolaire \vec{p}_a créé par la vibration antisymétrique ν_3 , est aussi celle du segment H-H que fournit la résonance magnétique : elle fait un angle de 45° avec OZ ⁽²⁾. La mesure du rapport des intensités I_\perp et I_\parallel des bandes d'absorption infrarouges permet de calculer l'angle d'inclinaison sur OZ de p_s et de p_a . On trouve

	ν_1	ν_2	ν_3
$\frac{I_\parallel}{I_\perp}$	1,32	<0,13	0,87
Angle $(\vec{p}, \vec{\text{OZ}})$	41°	$>70^\circ$	47°

Les valeurs obtenues pour ν_2 et ν_3 sont en accord avec les données de la symétrie et de la résonance magnétique. Les valeurs déduites de l'étude de ν_1 sont incohérentes avec celles de ν_2 et incompatibles avec les données de la symétrie. Nous ne pouvons que signaler ce désaccord, dont il y a d'autres exemples ⁽⁷⁾.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(¹) A. FERRARI et L. CAVALCA, *Periodico Minéral*, Roma, 17, 1948, p. 125.

(²) J. ITOH, R. KUSAKA, R. KIRIYAMA et Y. SAÏTO, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Japon*, 14, 1957, p. 1.

(³) F. A. MILLER et CH. WILKINS, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 253.

(⁴) O. THEIMER, *Monats. Chem.*, 81, 1956, p. 301.

(⁵) A. TRAMER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. .

(⁶) N. TOUPRY et J.-P. MATHIEU, *Bull. Soc. Fr. Min.* (sous presse).

(⁷) Voir, par exemple : J. CABANNES, L. COUTURE et J.-P. MATHIEU, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. C 89.

(Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude de la vibration de déformation du groupement $C\equiv N$ dans les nitriles.* Note (*) de M. ANTONIO HIDALGO, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons enregistré, entre 700 et 250 cm^{-1} , les spectres d'absorption infrarouges de 25 nitriles aliphatiques et aromatiques. L'examen des spectres nous a permis d'identifier les bandes, qui proviennent, d'une part, de la vibration de valence $\nu(C\equiv N)$ et, d'autre part, de la vibration de déformation $\delta(C\equiv N)$, cette dernière ayant été étudiée pour la première fois en absorption.

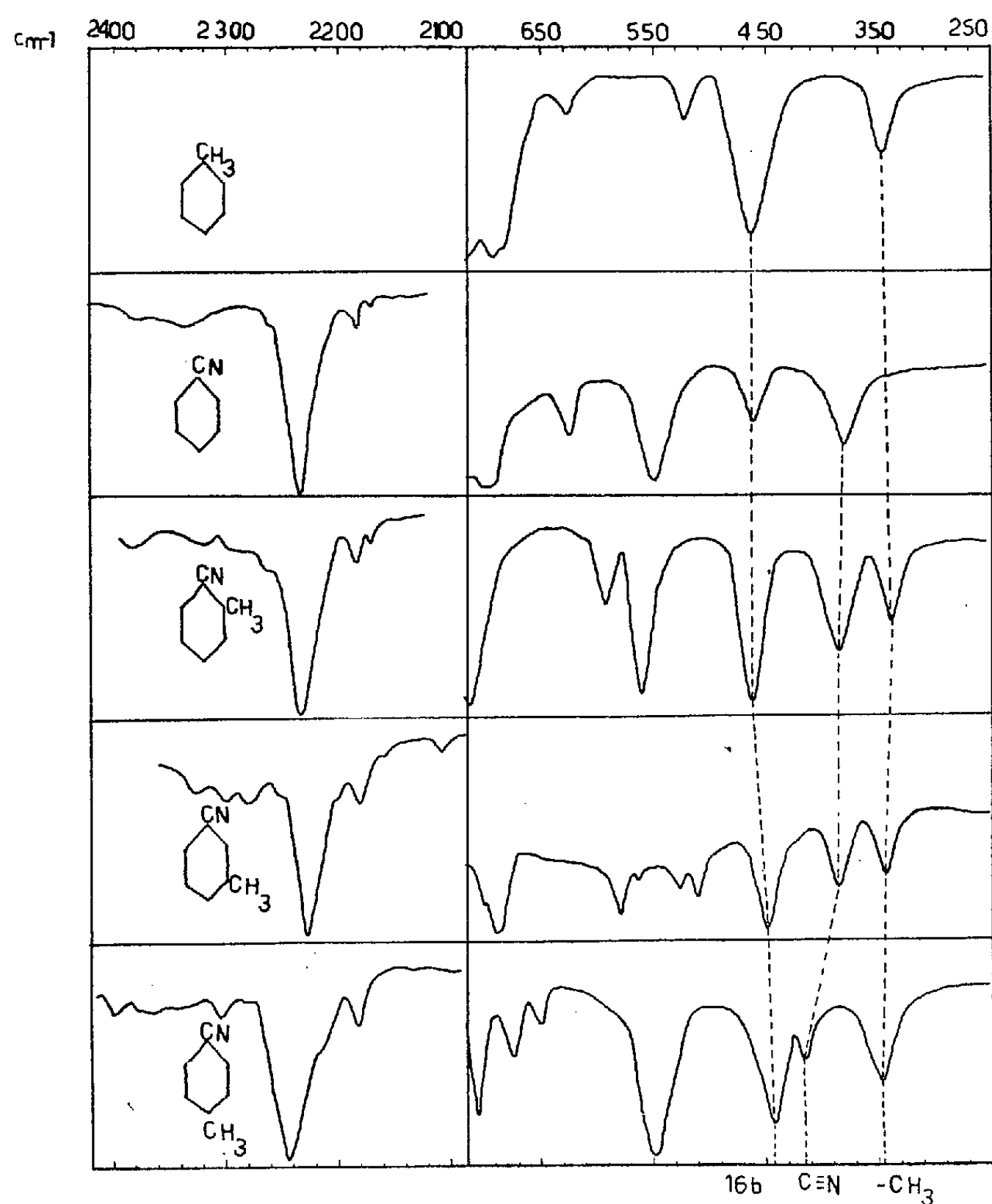
Pour la première fois, à notre connaissance, les bandes d'absorption infrarouges provenant de la vibration de déformation du groupement $C\equiv N$ se trouvent attribuées pour un certain nombre de nitriles aliphatiques et aromatiques.

	C \equiv N, Vibration de valence.			C \equiv N, Vibration de déformation.	
Acétonitrile.....	2 257 (F)	2 208 (tf)		378 (m)	
Propionitrile.....	2 252 (F)	2 184 (tf)		382 (F)	
Butyronitrile.....	2 250 (F)	2 218 (tf)		360 (F)	
CH ₃ —(CH ₂) ₁₀ —CN.....				370 (m)	
CH ₃ —(CH ₂) ₁₄ —CN.....				370 (m)	
CH ₃ —(CH ₂) ₁₆ —CN.....				370 (m)	
Trichloroacétonitrile.....				439 (m)	
Dinitrile succinique.....	2 278 (m)	2 257 (F)	2 203 (tf)	388 (m)	358 (F)
Nitrile adipique.....		2 254 (F)	2 197 (tf) 2 159 (tf)	376 (F)	360 (F)
Nitrile- β -butyl-allyl.....					364 (F)
Benzénitrile.....	2 232 (F)	2 183 (tf)	2 150 (tf)		379 (F)
Orthotoluène nitrile.....	2 232 (F)	2 183 (tf)	2 150 (tf)		385 (F)
Métatoluène nitrile.....	2 225 (F)	2 178 (tf)	2 105 (tf)		385 (F)
Paratoluène nitrile.....	2 242 (F)	2 212 (tf)	2 180 (tf)		413 (m)
9-anthracène nitrile.....	2 217 (F)	2 193 (tf)	2 162 (tf)		366 (m)
9,10-anthracène dinitrile.....	2 212 (F)				351 (m)
9-méthyle, 10-nitrile anthracène...	2 217 (F)				311 (F)
9-éthyl 10-nitrile anthracène.....	2 212 (F)				330 (m)
α -nitrile naphthalène.....	2 225 (F)	2 160 (tf)			350 (m)
β -nitrile naphthalène.....	2 232 (F)	2 163 (tf)			350 (m)
Cyanure de benzile.....	2 257 (F)	2 189 (tf)	2 155 (tf)		357 (m)
Orthochlorocyanure de benzile....	2 247 (F)				353 (F)
Parafluorocyanure de benzile.....	2 243 (F)				360 (F)
Paranitrocyanure de benzile.....					351 (F)
Paraisopropylcyanure de benzile...	2 243 (F)				385 (F)

Avec des composés contenant des groupements $C\equiv N$, on peut attendre à les caractériser par des bandes d'absorption fortes, correspondant à la vibration de valence, et deux autres bandes (déformation plane et gauche) de $C\equiv N$ qui toutes trois théoriquement peuvent se retrouver dans les spectres de diffusion. Les premières, qui s'observent en gros vers $2\,240\text{ cm}^{-1}$, ont fait, seules, l'objet de mesures suivies ⁽¹⁾, ⁽²⁾, les deuxièmes se plaçant

en dessous de 400 cm^{-1} vont faire le principal objet de notre présente communication.

Nous avons étudié les spectres d'absorption de 25 composés aliphatiques et aromatiques contenant le groupement $\text{C}\equiv\text{N}$. Le spectromètre était un Perkin-Elmer 21 (double faisceau et double passage) muni d'un prisme



de fluorine dans le domaine des vibrations de valence du groupement $\text{C}\equiv\text{N}$ et d'un prisme de CsBr dans la région comprise entre 250 et 700 cm^{-1} .

L'examen comparatif des spectres nous a permis de localiser les bandes, qui proviennent des vibrations de déformation du groupement $\text{C}\equiv\text{N}$, telles que nous les indiquons dans le tableau ci-dessus. Dans la figure, on remarque ainsi, entre autres, trois bandes d'absorption : celle vers 450 cm^{-1} qui existe dans tous les spectres, caractérise une vibration (16 b suivant E. B. Wilson) du noyau aromatique, celle vers $380\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ se rapporte à $\delta(\text{C}\equiv\text{N})$ car elle manque avec le toluène, celle vers 350 cm^{-1} indique la présence de CH_3 , et fait naturellement défaut avec le benzo-

nitrile. Nous donnons aussi les bandes qui correspondent à la vibration de valence du groupement $C\equiv N$ dans chaque molécule. Les intensités sont indiquées par la notation courante, et nous donnons dans la figure les spectres enregistrés pour le toluène, le benzonitrile, et les ortho- méta-, et paratoluènenitrile.

En examinant le tableau précédent, on peut déduire quelques observations.

Autant la bande correspondant à la vibration de valence se déplace vers les longueurs d'onde, plus grandes en passant des composés aliphatiques à des composés aromatiques ⁽³⁾, autant les bandes produites par la vibration de déformation ne changent pas.

Dans les composés qui contiennent deux groupements $C\equiv N$, il existe, en général, aussi deux bandes correspondant aux vibrations de déformation sauf dans le 9.10-dinitrile anthracène qui ne présente qu'une bande unique.

Les bandes très faibles qui accompagnent la bande forte caractérisant la vibration de valence $C\equiv N$ peuvent être attribuées à l'effet isotopique des atomes ^{15}N et ^{13}C contenus dans la molécule.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) R. E. KITSON et N. E. GRIFFITH, *Anal. Chem.*, 24, 1953, p. 334-337.

(2) M. W. SKINNE et H. W. THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 487.

(3) D. G. I. FELTON et S. F. D. ORR, *J. Chem. Soc. London*, 1955, p. 2170-2176.

(Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.)

LUMINESCENCE. — *Variations de la luminescence de l'iodure de cadmium activé au plomb avec la concentration et avec la température.* Note (*) de MM. GABRIEL MONOD-HERZEN, NGUYEN CHUNG-TU et HENRI MULOT présentée par M. Jean Lecomte.

L'examen des isothermes de solubilité de l'iodure de plomb dans une solution d'iodure de cadmium ⁽¹⁾ a montré qu'une différence de comportement assez nette se manifeste entre les solutions de concentration en

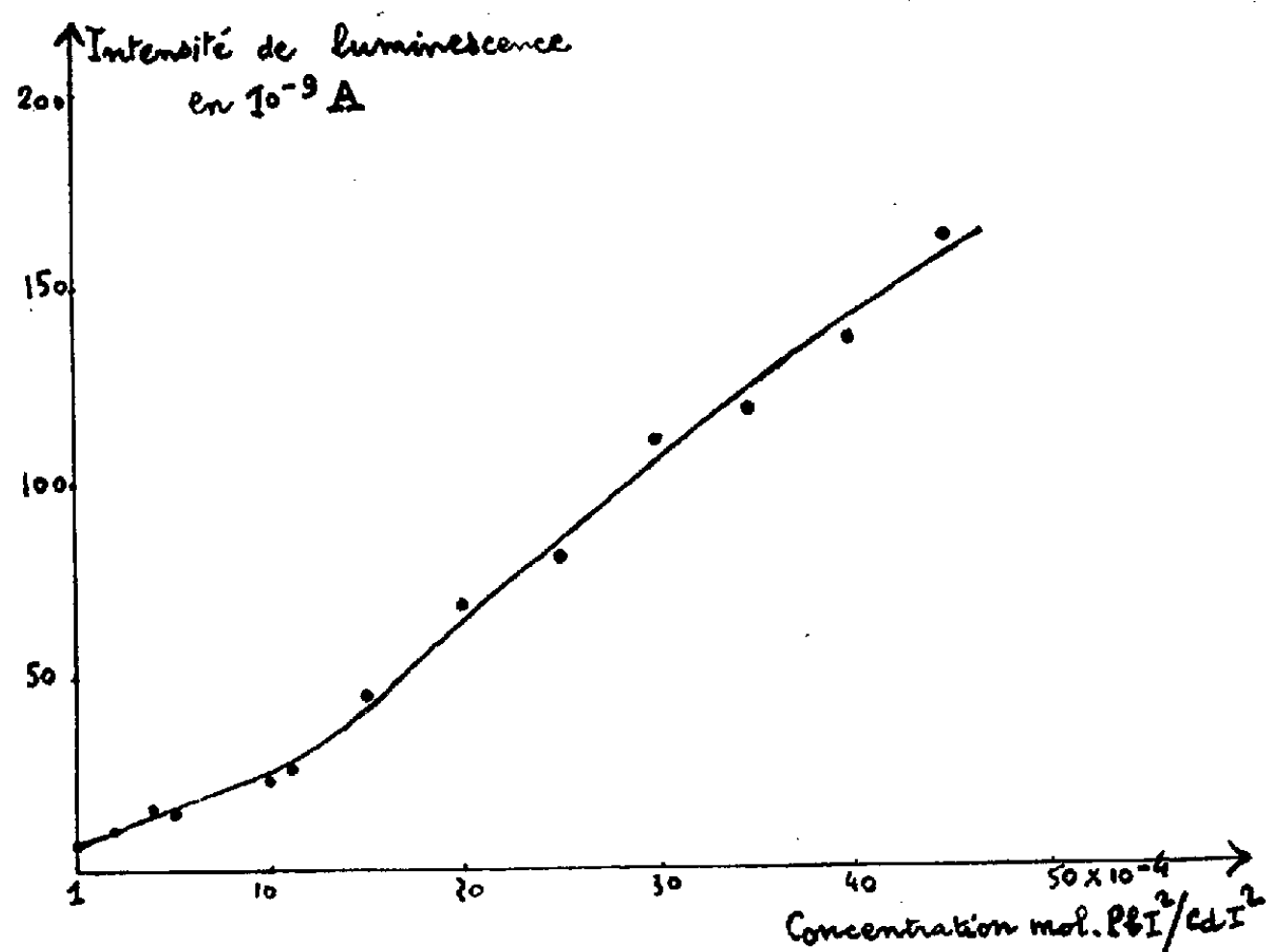


Fig. 1.

sel de plomb inférieure à 10^{-3} et celles qui en renferment une quantité plus importante.

L'un de nous (N. C. Tu) a constaté, pour cette même région, un changement d'allure analogue des variations avec la température de la luminescence en lumière de Wood de cristaux contenant les deux sels. Les intensités lumineuses ont été mesurées avec un photomultiplicateur précédé d'un filtre ne laissant passer qu'une bande large d'environ 100 Å au voisinage de 560 mμ. Un procédé de préparation, décrit ailleurs ⁽²⁾, assurait une bonne homogénéité des produits.

La figure 1 représente ces variations pour plusieurs concentrations; et la figure 2 la variation de la luminescence en fonction de la concentration pour une température arbitrairement choisie, les graphiques ayant même allure pour toutes les températures essayées : une portion sensiblement rectiligne est suivie d'une courbe légèrement convexe vers le haut, le passage entre ces deux régions se trouvant aux environs de $c = 10^{-3}$.

Nous avons vérifié, sur des poudres de plus fortes concentrations, que cette convexité annonçait l'approche d'un optimum de concentration. Pour cela les spectres d'émission de ces corps ont été enregistrés avec des

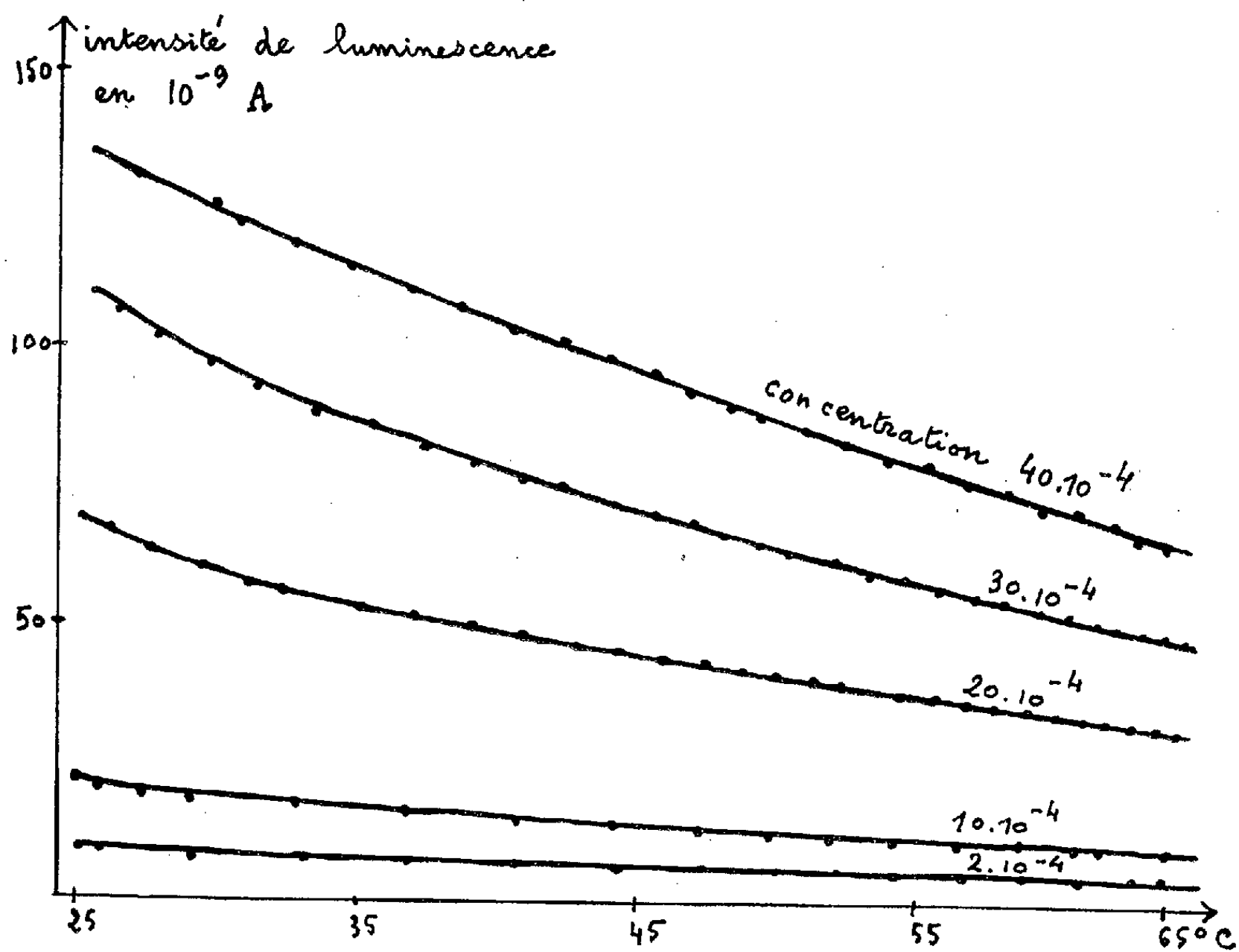


Fig. 2.

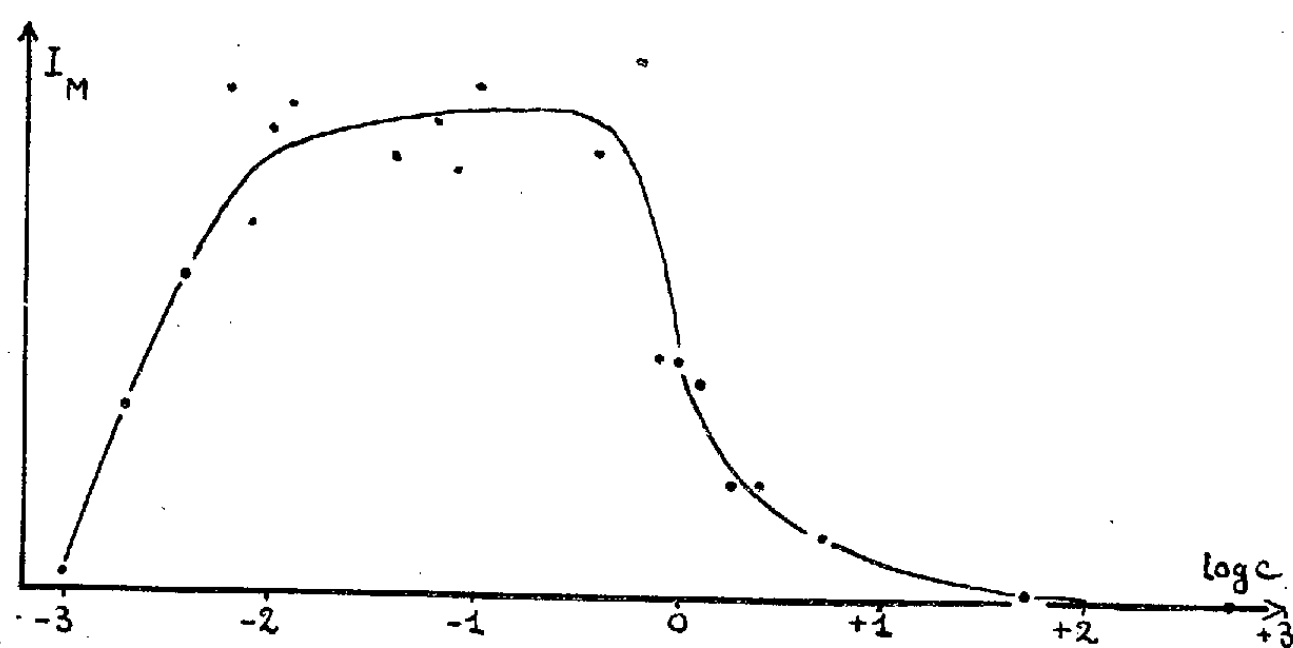


Fig. 3.

temps de pose de 1 h. On s'est assuré que, dans ces conditions, les émissions de chacun des iodures purs ne donnaient aucun enregistrement appréciable. Les courbes des intensités, en fonction de la longueur d'onde, ont même allure pour toutes les concentrations, montrant un maximum net près de $555 \text{ m}\mu$. D'autre part, la courbe représentant la grandeur du

maximum de chaque spectre en fonction de la concentration d'activateur (*fig. 3*) présente, entre deux portions abruptes, un large palier s'étendant entre $c = 10^{-0,5}$ et $c = 10^{-2}$, le maximum paraissant être plus près de la dernière valeur que de la seconde.

Toutes les courbes spectrales montrent l'existence, vers les grandes longueurs d'onde, d'un maximum secondaire dont l'importance relative croît avec l'abaissement de la température : nous rapprochons ces deux maximums de l'existence de deux luminogènes distincts dans l'iodure de cadmium activé par l'iodure de plomb.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(¹) G. MONOD-HERZEN et N. C. TU, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2247.

(²) *J. Phys. Rad.* (sous presse).

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Mise en évidence de la diffusion des photons de 2,62 MeV par le champ électrique des noyaux (effet Delbrück).* Note de MM. LAZARE GOLDZAHL, PHILIPPE EBERHARD, HENRI CORNILLE et MARC CHAPDELAIN, présentée par M. Francis Perrin.

L'électrodynamique quantique prévoit une diffusion des photons par le champ électrique des noyaux appelée effet Delbrück.

Principe de la mise en évidence de l'effet Delbrück. — L'effet Delbrück est mis en évidence par une différence significative entre la section efficace mesurée de la diffusion cohérente et la somme calculée des autres processus de diffusion cohérente qui sont : la diffusion Rayleigh des électrons, la diffusion Thomson du noyau et la diffusion de résonance nucléaire. Cette méthode implique évidemment qu'on ait réussi à éliminer les diffusions incohérentes qui sont l'effet Compton et la diffusion inélastique par les électrons liés de l'atome ⁽¹⁾.

Les mesures de la diffusion cohérente à 2,62 MeV. — Nous avons mesuré les sections efficaces de diffusion cohérente des rayons γ de 2,62 MeV du Th C'' par le plomb, le bismuth et l'uranium ⁽²⁾. Nos résultats pour le plomb ont été confirmés par d'autres expérimentateurs ⁽³⁾. Nous n'avons pas obtenu de différence pour le plomb et le bismuth. Ceci montre que la résonance nucléaire joue un rôle négligeable dans la diffusion des rayons γ de 2,62 MeV par le ²⁰⁸Pb ⁽⁴⁾.

Le calcul de l'effet Rayleigh à 2,62 MeV. — Ce calcul a été effectué pour les électrons K du mercure à l'aide d'un ordinateur I. B. M. 704 par la méthode mise au point à Birmingham ⁽⁴⁾. Les calculs de la somme des effets Rayleigh et Thomson effectués par Brown et Mayers jusqu'à 1,33 MeV sont en bon accord avec les mesures ⁽³⁾, ⁽⁵⁾ et ne permirent donc pas une mise en évidence de l'effet Delbrück.

Pour passer du mercure au plomb nous avons admis que la section efficace de l'effet Rayleigh variait comme Z^5 . Une telle dépendance est approximativement vérifiée expérimentalement à 1,33 MeV lorsqu'on passe du plomb à l'uranium ⁽⁵⁾. Des évaluations ⁽³⁾ de la contribution des électrons L à la diffusion Rayleigh ont montré que pour $q = 2(\hbar\omega/c) \sin(\theta/2) > \alpha Zmc$ elle est \leq à 1/5 de celle des électrons K. Ceci a été confirmé expérimentalement à 1,11 et 1,33 MeV ⁽⁵⁾.

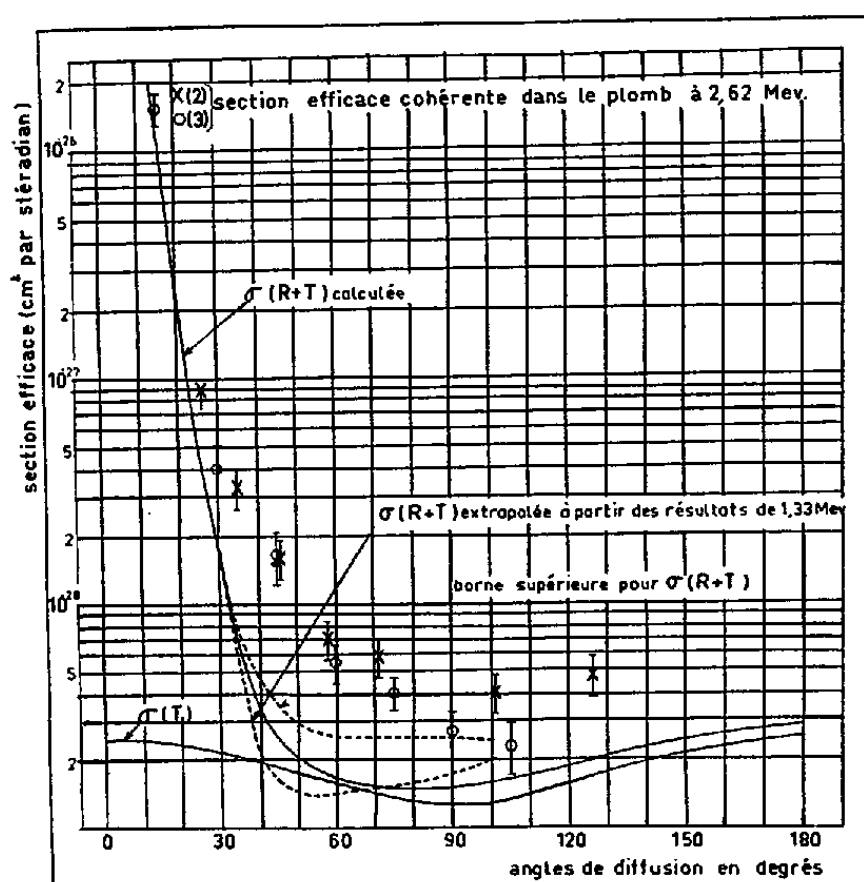
La section efficace différentielle Rayleigh σ_R est la somme de deux termes correspondant à la diffusion avec ou sans changement de polarisation. $\sigma_R = r_0^2[|a(\theta)|^2 + |b(\theta)|^2]$, r_0 étant le rayon classique de l'électron et θ l'angle de diffusion.

^{1°} Considérons $a(\theta) = a_1(\theta) + ia_2(\theta)$ l'amplitude sans changement de polarisation. En appliquant des relations de dispersion, Levinger ⁽⁶⁾ a calculé la partie réelle de cette amplitude pour $\theta = 0$.

Dans le cas du plomb, à 5 mc^2 il a obtenu $a_1(0) = 0,856 \pm 0,026$ pour l'électron de la couche K. Notre valeur $a_1(0) = 0,865$ pour le mercure à $5,12\text{ mc}^2$ est en accord avec le résultat de Levinger.

D'autre part en appliquant le théorème optique, nous pouvons relier la partie imaginaire $a_2(0)$ aux processus d'absorption correspondants.

Soit $a'_2(\theta)$ la partie de $a_2(\theta)$ correspondant au cas où le photon initial est absorbé avant que le photon final soit réémis, nous relions $a'_2(0)$ à la section efficace σ_{PE} de l'effet photoélectrique $\sigma_{\text{PE}} = 4\pi\tilde{\lambda}r_0[a'_2(0)]$, $2\pi\tilde{\lambda}$ étant la longueur d'onde du photon. Nous avons ainsi obtenu $\sigma_{\text{PE}} = 0,42\text{ barn}$ à $5,12\text{ mc}^2$ pour un électron de la couche K du mercure. Les calculs de l'effet photoélectrique par Hall ⁽⁷⁾, Gray ⁽⁷⁾ et Levinger ⁽⁶⁾



donnent respectivement pour σ_{PE} dans le plomb $0,55\text{ barn}$ et $0,5\text{ barn}$ à $5,15\text{ mc}^2$, et $0,665\text{ barn}$ à 5 mc^2 . L'expérience ⁽⁸⁾ donne $0,54 \pm 0,15\text{ barn}$ pour le plomb à $5,12\text{ mc}^2$. Théoriquement $a(180^\circ)$ doit être nul; nous l'avons vérifié numériquement.

2° Considérons maintenant $b(\theta) = b_1(\theta) + ib_2(\theta)$ l'amplitude avec changement de polarisation. Pour $\theta = 0$, $b(\theta)$ doit s'annuler, ce que nous avons vérifié. Nous ne connaissons pas pour $b(\theta)$, comme c'était le cas pour $a(\theta)$, de relations permettant de relier cette amplitude à des résultats expérimentaux, ou théoriques exacts. Cependant comme Brown et Mayers ⁽⁴⁾ nous avons comparé cette amplitude à l'amplitude correspondante obtenue par le facteur de forme; l'accord est moins bon qu'à $2,56\text{ mc}^2$, mais l'ordre de grandeur est conservé. De plus $a(0)$, $a(180^\circ)$, $b(0)$ et $b(180^\circ)$ sont des combinaisons linéaires de mêmes termes ayant pour coefficients ± 1 . Le fait que nous ayons pu vérifier les valeurs de $a(0)$, $a(180^\circ)$ et $b(0)$, rend improbable une erreur importante sur $b(180^\circ)$.

Nous pensons que les erreurs obtenues par intégration numérique sont négligeables. Nous n'avons pas tenu compte de l'effet d'écran exercé

par les autres électrons; à $0,32 mc^2$ il n'entraînait qu'une erreur de 3 %⁽⁴⁾; et cet effet diminue lorsque croît l'énergie du photon. D'autre part, nous avons porté sur la figure deux extrapolations ⁽¹⁾, ⁽³⁾ obtenues à partir des résultats de Brown et Mayers à $2,56 mc^2$; l'une d'entre elles étant une borne supérieure. Jusqu'à 30° la courbe que nous avons calculée se superpose à ces deux courbes extrapolées et de 30 à 70° elle se place entre elles.

Finalement la section efficace calculée $\sigma(R + T)$ s'écrit

$$\sigma(R + T) = r_0^2 [|a_1 + ia_2 + a_T|^2 + |b_1 + ib_2 + b_T|^2],$$

où a_T et b_T sont les amplitudes Thomson correspondantes dont la détermination théorique est exacte à notre énergie.

Existence de l'effet Delbrück. — Pour des rayons γ de 2,62 MeV la comparaison des mesures de diffusion cohérente et du calcul de la somme des effets Rayleigh et Thomson montre l'existence de l'effet Delbrück. En effet le rapport de la section efficace mesurée avec une erreur de 20 % à la valeur calculée pour le même angle de $\sigma(R + T)$ est : 2,5 à 30° ; 4,7 à 35° ; 6,1 à 40° ; 6,6 à 46° ; 5 à 50° et 3,4 à 60° . Nous n'avons pas tenu compte dans ce rapport de la contribution des électrons L à l'effet Rayleigh. Mais cette contribution est \leq à $1/5$ de celle des électrons K et entre 45° et 70° la contribution des électrons K à $\sigma(R + T)$ est très faible.

A 40° et 50° nous avons évalué l'erreur sur le calcul des amplitudes de l'effet Rayleigh qui éliminerait l'écart entre les résultats expérimentaux et $\sigma(R + T)$. Cette erreur est approximativement de 500 %. A 40° les interférences Rayleigh et Thomson sont constructives et nous avons donc simplement multiplié par 5 les amplitudes Rayleigh. A 50° l'une d'elles étant en phase et l'autre en opposition de phase avec les amplitudes Thomson correspondantes; nous avons multiplié la première par 5 et annulé la seconde.

A 2,62 MeV la partie imaginaire de l'effet Delbrück ne rend compte que pour une faible part de la différence observée⁽⁹⁾. Il faut donc l'attribuer essentiellement à la partie réelle de cet effet non encore calculée pour les angles différents de 0.

⁽¹⁾ GOLDZAHL et BANAIGS, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 1678.

⁽²⁾ EBERHARD, GOLDZAHL et HARA, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 1658.

⁽³⁾ BERNSTEIN et MANN, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 805.

⁽⁴⁾ BROWN, PEIERLS et WOODWARD, *Proc. Roy. Soc.*, A 227, 1954, p. 51; BRENNER, BROWN et WOODWARD, *Proc. Roy. Soc.*, A 227, 1954, p. 59; BROWN et MAYERS, *Proc. Roy. Soc.*, A 234, 1955, p. 387 et A 242, 1957, p. 89.

⁽⁵⁾ GOLDZAHL et EBERHARD, *J. Phys. Rad.*, 18, 1978, p. 33; HARN, BANAIGS, EBERHARD et GOLDZAHL, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 668.

⁽⁶⁾ LEVINGER et RUSTGI, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 439.

⁽⁷⁾ HALL, *Phys. Rev.*, 45, 1934, p. 620; *Rev. Mod. Phys.*, 8, 1936, p. 358.

⁽⁸⁾ LATYSHEV, *Rev. Mod. Phys.*, 19, 1947, p. 132.

⁽⁹⁾ P. KESSLER, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(GOLDZAHL et EBERHARD, *Laboratoire de Physique atomique du Collège de France*;
CORNILLE et CHAPDELAIN, *Service de Physique théorique du Laboratoire*
de Physique de l'École Normale Supérieure.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de la diffusion multiple des traces de protons ayant les énergies de 6 et 2 GeV dans l'émulsion nucléaire.* Note (*) de Mlle **BRIGITTE DÉPAUX** et M. **TSAI-CHÜ**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans la méthode de la flèche, le bruit de fond provenant de l'émulsion elle-même augmente linéairement avec la longueur de la cellule. L'angle correspondant peut être considéré comme constant et l'on peut l'éliminer par les formules de la méthode de la tangente.

1. Nous avons mesuré la diffusion multiple des traces de protons dans deux paquets d'émulsions G_3 exposés respectivement aux faisceaux de protons de 6 et 2 GeV produits par le bévatron de Berkeley. Pendant

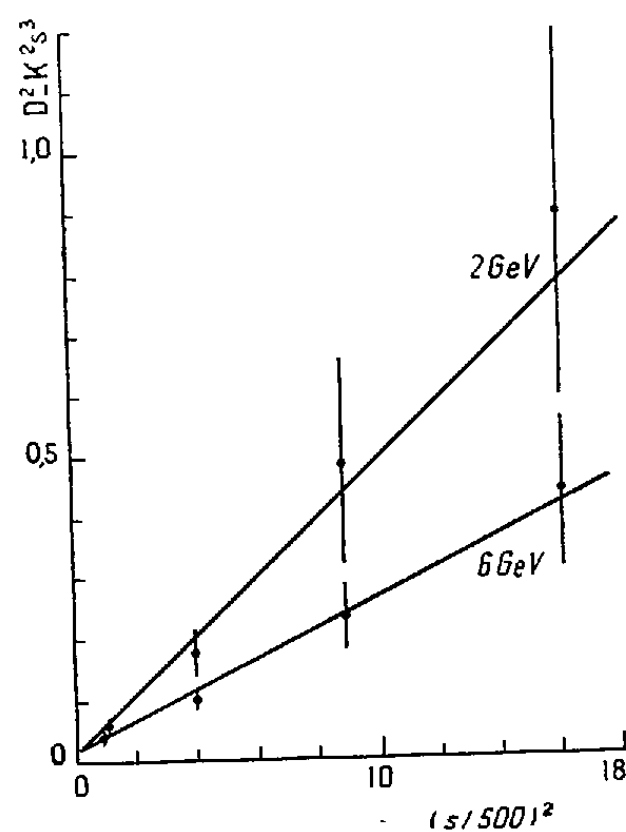


Fig. 1.

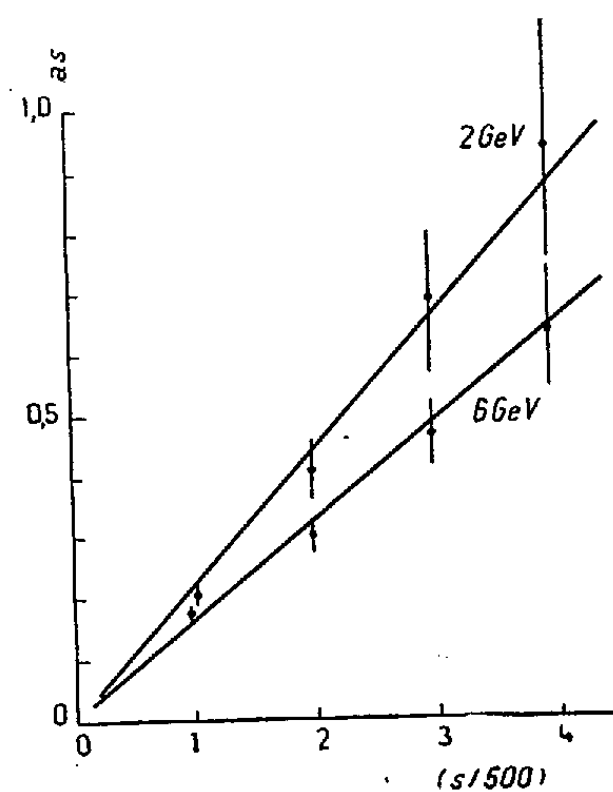


Fig. 2.

l'exposition, chaque paquet était formé de 15 feuilles d'émulsion pelée de 625μ d'épaisseur et de $7,5 \times 15 \text{ cm}^2$ de surface. Le faisceau traversait l'émulsion parallèlement au grand côté de la plaque avec un parcours moyen de $1,5 \text{ cm}$ dans chaque feuille. Nous avons repéré dans l'émulsion des étoiles qui se trouvent à moins de 100μ du support de verre et qui se situent dans une bande à 4 cm de l'entrée du faisceau dans le paquet. La mesure de la diffusion multiple du primaire, à partir de l'extrémité près de l'étoile, a été effectuée en cellules constantes de 500μ sur une longueur totale de 1 cm . 38 traces de protons ayant une énergie de $2,1 \text{ GeV}$ ont été mesurées dans une plaque d'un paquet et 20 traces de protons de $6,2 \text{ GeV}$ dans une autre du deuxième paquet.

2. La différence seconde moyenne (\bar{D}) de la flèche mesurée comprend la diffusion multiple ($Ks^{3/2}$) et le bruit de fond (e_1) provenant des erreurs d'observation, de l'alignement irrégulier des grains sur la trajectoire et

du mouvement non rectiligne de la platine du microscope. Pour que la diffusion multiple soit grande par rapport au bruit de fond, il faut prendre des cellules de l'ordre du millimètre dans les mesures des traces de grande énergie. Cependant, un autre bruit de fond (e_2) ⁽¹⁾ à ⁽⁶⁾ entre en jeu. Ce dernier provient de la dislocation des cristaux de l'émulsion et diffère du premier, il augmente avec la longueur de cellule (s). Nous avons donc

$$(1) \quad \bar{D}^2 = K^2 s^3 + e_1^2 + e_2^2.$$

La figure 1 nous montre que $e_2^2 = a^2 s^2$ et $e_1 = 0,11 \mu$ dans les deux cas. En retranchant $K^2 s^3$ et e_1^2 des deux côtés de la relation (1), nous pouvons avoir une détermination plus précise de e_2 , c'est-à-dire

$$(2) \quad \sqrt{\bar{D}^2 - K^2 s^3 - e_1^2} = as.$$

Dans la limite des erreurs, la relation $e_2 = as$ paraît tout à fait exacte (fig. 2 et tableau I). Pour $s = 500 \mu$, e_2 a respectivement une valeur moyenne de $0,163 \pm 0,010$ et $0,217 \pm 0,014 \mu$ dans les cas de 6 et 2 GeV.

TABLEAU I.

$s(\mu)...$	500.	1 000.	1 500.	2 000.
		6 Ge V.		
$\bar{D}(\mu).....$	0,223	0,388	0,633	0,912
$Ks^{\frac{3}{2}}(\text{théorique})(\mu).....$	0,074	0,218	0,407	0,635
$e_2(\mu).....$	$0,18 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,05$	$0,65 \pm 0,10$
		2 Ge V.		
$\bar{D}(\mu).....$	0,301	0,705	1,252	1,900
$Ks^{\frac{3}{2}}(\mu).....$	0,192	0,564	1,054	1,648
$e_2(\mu).....$	$0,20 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,05$	$0,68 \pm 0,12$	$0,94 \pm 0,21$

3. Le bruit de fond e_2 est beaucoup plus grand que e_1 , il est nécessaire d'éliminer e_2 dans les mesures de la diffusion multiple avec des grandes cellules. En divisant la relation (1) par s^2 , nous retrouvons nos formules ⁽⁷⁾ à ⁽⁹⁾

$$(3) \quad \left(\frac{\bar{D}}{s}\right)^2 = K^2 s + \left(\frac{e_1}{s}\right)^2 + a^2$$

pour la méthode de la tangente sauf le terme a^2 . Dans cette relation e_2 est représenté par un angle constant de valeur a indépendant de la longueur de cellule. En éliminant a^2 entre les cellules 1000 et 2000 μ , nous obtenons $5,6 \pm 0,7$ et $1,91 \pm 0,32$ GeV pour les énergies des deux groupes de traces.

20 traces de chaque groupe ont été mesurées ⁽⁷⁾ par la méthode du centre de gravité ⁽¹⁰⁾ afin de réduire e_1 et de préciser la variation de e_2 en fonction de s . Nous communiquerons nos résultats ultérieurement.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) S. BISWAS, B. PETERS et H. RAMA, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, A 41, 1955, p. 154.

(2) H. FAY, *Z. Naturf.*, 10 a, 1955, p. 572.

C. R., 1959, 2^e Semestre. (T. 249, N° 3.)

- (³) E. LOHRMANN et M. TEUCHER, *Nuovo Cimento*, 3, 1956, p. 59.
- (⁴) F. A. BRISBOUT, C. DAHANAYAKE, A. ENGLER, P. H. FOWLER et J. B. JONES, *Nuovo Cimento*, 3, 1956, p. 1400.
- (⁵) A. J. APOSTOLAKIS, J. O. CLARKE et J. V. MAJOR, *Nuovo Cimento*, 5, 1957, p. 337.
- (⁶) F. W. FISCHER et J. J. LORD, *Nuovo Cimento*, 11, 1959, p. 44.
- (⁷) TSAI-CHÜ, *Nuovo Cimento*, 10, 1958, p. 435.
- (⁸) B. DÉPAUX et TSAI-CHÜ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 879.
- (⁹) B. DÉPAUX, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 16.
- (¹⁰) G. MOLIÈRE, *Z. Naturf.*, 10 a, 1955, p. 177.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Isotopes de nombre de masse 190 du mercure et de l'or.* Note (*) de M^{lle} GEORGETTE ALBOUY, MM. RENÉ BERNAS, MARK GUSAKOW, M^{me} NINA POFFÉ et M. JEAN TEILLAC, transmise par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié ^{190}Hg et ^{190}Au obtenus par séparation isotopique :
 ^{190}Hg : Période 21 ± 2 mn. Raies γ 140 ± 5 keV (100), 220 ± 10 keV (10);
 ^{190}Au : Période 45 ± 3 mn. 290 ± 10 keV (100); 600 ± 10 keV (5); [1,04 MeV (0,13)];
 1,40 MeV (0,11); 1,76 MeV (0,06); 2,08 MeV (0,04); [2,28 MeV (0,05)];
 2,40 MeV (0,08); 2,70 MeV (0,05); 2,94 MeV (0,03); 3,25 (0,02); 3,46 (0,01).

Dans le cadre de l'étude des réactions de spallation en cours au laboratoire de la Faculté des Sciences de Paris, à Orsay, nous nous sommes intéressés aux isotopes du mercure formés dans l'or par réactions (p, xn). Parmi ces isotopes, on ne signale pas dans la littérature ⁽¹⁾ celui de nombre de masse 190. A l'aide du synchrocyclotron et du séparateur d'isotopes à double déflexion ⁽²⁾ fonctionnant au laboratoire, nous avons recherché le ^{190}Hg .

Les conditions d'irradiation et les cibles utilisées ont été décrites par ailleurs ⁽³⁾. Le mercure était extrait des feuilles d'or irradiées par volatilisation dans la source d'ions du séparateur. La détermination du nombre de masse était effectuée par l'ion $(^{155}\text{Gd } ^{35}\text{Cl})^+$ de masse 190 provenant du chlorure de gadolinium.

Le ^{190}Hg et son descendant ^{190}Au se désintègrent par capture électronique comme tous les isotopes voisins (l'émission β^+ est négligeable). Nous avons suivi l'évolution du rayonnement K accompagnant les captures à l'aide d'un cristal NaI (Tl) de 6 mm d'épaisseur et 44 mm de diamètre. Les impulsions du photomultiplicateur étaient analysées après amplification à l'aide de deux discriminateurs d'amplitude et d'un système de coïncidences et d'anticoïncidences permettant d'adapter la largeur de la bande d'analyse à la largeur de la raie. Le spectre γ a été mesuré par des scintillateurs NaI (Tl) et les impulsions analysées par des sélecteurs multicanaux.

Nous avons observé dans la décroissance du rayonnement K principalement deux périodes en filiation 21 ± 2 mn suivie de 45 ± 3 mn (*fig. 1*). Nous attribuons ces périodes respectivement à ^{190}Hg et à son descendant ^{190}Au . On voit également avec une intensité beaucoup plus faible, une période d'environ 11 h et une période de l'ordre de 3 jours.

Le spectre γ fait apparaître (*fig. 2*) les rayonnements associés aux deux périodes principales : les raies de 140 ± 5 keV et 220 ± 10 keV décroissent avec la période de 21 mn. On voit par ailleurs croître puis décroître avec la période de 45 mn celles de 290 ± 10 keV et 600 ± 10 keV. La courbe d'évolution du rayonnement de 290 keV est en accord avec la courbe

calculée en supposant une filiation (21 mn) \rightarrow (45 mn). De plus on observe un spectre γ complexe (peu absorbé dans 2 cm de plomb) allant jusqu'à environ 4 MeV et associé également à la période de 45 mn. Nous avons tenu compte dans ce spectre des fonds Compton et des raies d'échappement, dues à la création de paires, par décomposition graphique ⁽⁴⁾. Nous avons pu ainsi évaluer les énergies (fig. 3) et obtenir un ordre de grandeur des intensités relatives des rayonnements observés. Les valeurs obtenues pour les énergies des rayonnements associés aux deux périodes principales sont rapportées ci-dessous (les intensités relatives sont indiquées entre parenthèses, les énergies entre crochets sont moins bien établies).

Période 21 mn : 140 ± 5 keV (100) et 220 ± 10 keV (10);

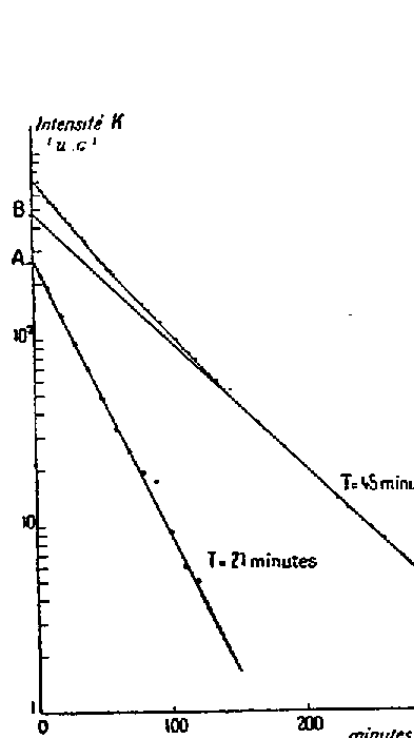


Fig. 1.

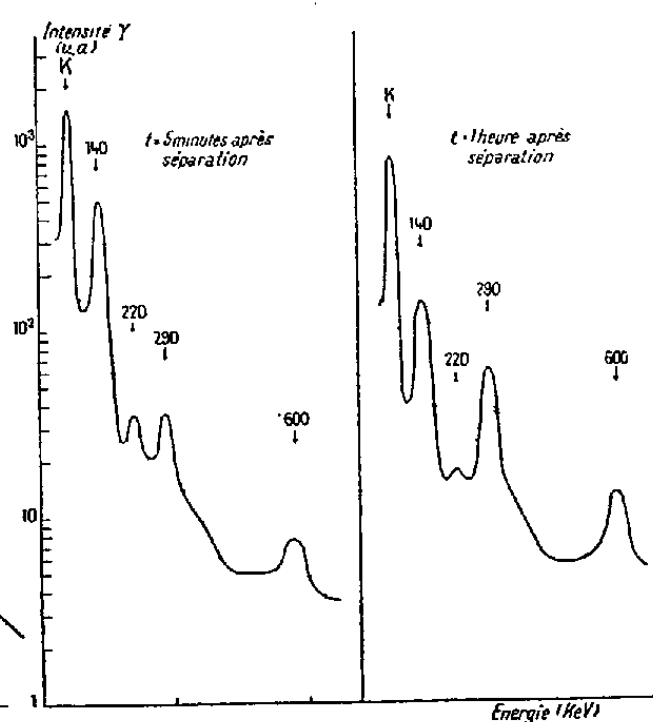


Fig. 2.

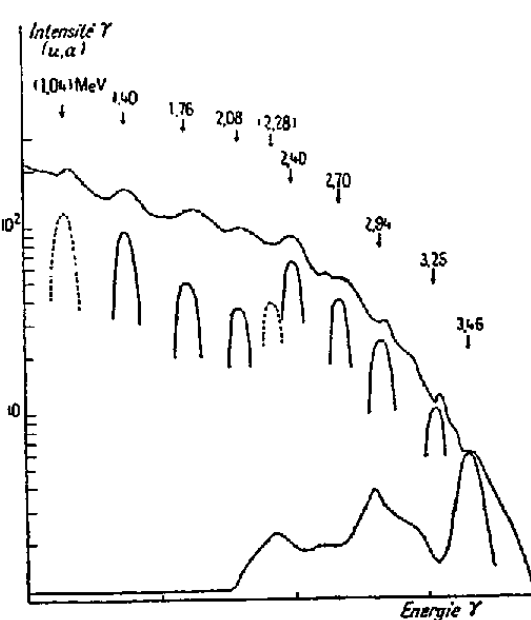


Fig. 3.

Période 45 mn : 290 ± 10 keV (100), 600 ± 10 keV (5), [1,04 MeV (0,13)], 1,40 MeV (0,11), 1,76 MeV ($\sim 0,06$), 2,08 MeV ($\sim 0,04$); [2,28 MeV ($\sim 0,05$)], 2,40 MeV ($\sim 0,08$), 2,70 MeV ($\sim 0,05$), 2,94 MeV ($\sim 0,03$), 3,25 ($\sim 0,02$), 3,46 MeV ($\sim 0,01$) et $> 3,5$ MeV.

Nous n'avons pas observé de rayonnement de 511 keV, ce qui permet s'assigner une limite supérieure d'environ 1 % aux embranchements β^+ .

On remarque que les périodes et les énergies des rayonnements attribués par divers auteurs ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾ au mercure 189 et à l'or 189 sont très proches de celles que nous trouvons pour les isotopes de nombre de masse 190.

L'intensité relative du rayonnement K de 11 h de période, qui a permis l'attribution par ces auteurs du nombre de masse 189 aux isotopes de période 21 et 45 mn, ne nous paraît pas compatible avec un calcul de filiation $\text{Hg}^{21 \text{ mn}} \rightarrow \text{Au}^{45 \text{ mn}} \rightarrow \text{Pt}^{11 \text{ h}}$. Elle est en effet au moins vingt fois trop faible après séparation isotopique par double déflexion, mais apparaît plus importante après séparation par simple déflexion. Le fait que cette intensité relative varie avec la qualité de la séparation semble indiquer que cette période de 11 h provient d'une contamination par un isotope de masse voisine.

Nous avons comparé les intensités relatives A, B extrapolées à l'origine et correspondant aux périodes de 21 et 45 mn (*fig. 1*) aux valeurs calculées A'/B' en supposant une filiation $\text{Hg} \xrightarrow{21 \text{ mn}} \text{Au} \xrightarrow{45 \text{ mn}} \text{Pt}$ stable. Nous trouvons $A/B = 0,54$ et $A'/B' = 1,50$. Les périodes étant l'une proche du double de l'autre, le rapport A'/B' est très sensible à de légères variations de ces périodes : par exemple, des périodes de 23 et 43 mn conduiraient à un rapport calculé $A'/B' = 0,53$. D'autre part, nous n'avons pas tenu compte de la proportion de rayonnement K dû à la conversion interne, qui peut être sensible pour le rayonnement de 140 keV. Dans ces conditions, l'accord paraît satisfaisant et la filiation bien établie.

Nous avons vérifié, par ailleurs, que le mercure 191, obtenu et étudié par les mêmes méthodes, donne des résultats en accord avec les valeurs publiées ⁽¹⁾.

Nous avons cherché le rayonnement de 30 keV associé à la période de 23 mn dont les électrons de conversion ont été signalés ⁽⁷⁾. Nous ne l'avons pas observé, ce qui peut être dû à la présence de la raie d'échappement du rayonnement K masquant une raie peu intense et convertie.

On peut remarquer que les isotopes du platine de nombre de masse pair voisins de ^{190}Pt ($A = 196, 194, 192$) présentent des niveaux vers 300 et 600 keV, et que les deux derniers ont des états excités d'énergie supérieure à 1 MeV. Nos résultats pour ^{190}Au sont donc en accord avec les régularités observées dans les noyaux pair-pair voisins.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

⁽¹⁾ D. STROMINGER, J. M. HOLLANDER et G. I. SEABORG, *Rev. Mod. Phys.*, 30, 1958, p. 585.

⁽²⁾ R. BERNAS et al., *J. Phys. Rad.* (sous presse).

⁽³⁾ N. POFFÉ, M. RIOU et J. TEILLAC, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3552.

⁽⁴⁾ R. A. RICCI, R. K. GIRGIS et R. VAN LIESHOUT, *Nuovo Cimento*, 10, 1959, p. 156.

⁽⁵⁾ K. F. CHACKETT et G. A. CHACKETT, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 1957, p. 225.

⁽⁶⁾ W. G. SMITH et J. M. HOLLANDER, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1258.

⁽⁷⁾ L. P. GILLON, K. GOPALAKRISHNAN, A. DE SHALIT et J. W. MIHELICH, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 124.

Le coefficient de conversion du γ de 203 keV a été mesuré directement par mesure des électrons de conversion et des rayonnements γ . Les coefficients de conversion des rayonnements γ plus énergiques ont été déterminés par rapport à celui du γ de 203 keV.

Résultats :

Intensité relative des rayonnements γ .

203 keV.....	0,95	1010 keV.....	0,055
570 »	0,49	770 »	0,35
810 »	0,42		

Coefficients de conversion.

Énergie (keV).	Coefficient (K + L).	Multipolarité.
203.....	$5,2 \cdot 10^{-2}$	M_1, E_2
570.....	$2,6 \cdot 10^{-3}$	M_1, E_2
810.....	$1,1 \cdot 10^{-3}$	M_1, E_2
770.....	$5 \cdot 10^{-4}$	E_1

Nos mesures ont montré que des captures K arrivaient au niveau à 203 keV (0,085). Les deux transitions β^+ ayant des $\log ft$ du même ordre, nous avons admis une même quantité de capture K allant au fondamental.

Ceci nous permet de déterminer les rapports d'embranchement de formation directe des niveaux de ^{95}Mo à partir de ^{95}Tc (60 j).

	Capt. K.	β^+ .	$\log ft.$	$\frac{K}{\beta^+}$.
Fondamental.....	0,055	$1,9 \cdot 10^{-3}$	8,8	28
203 keV.....	0,055	$0,7 \cdot 10^{-3}$	8,7	78
770 a.....	0,33	-	6,7	-
770 b.....	0,24	-	6,8	-
1010.....	0,32	-	6,6	-

Nous appelons 770 a le niveau correspondant à la cascade 570-203 et 770 b le niveau correspondant au γ d'environ 770 keV. Ces deux niveaux peuvent éventuellement être les mêmes.

Mc Gowan ⁽⁵⁾ a étudié par excitation coulombienne le niveau à 203 keV : son spin est $3/2$ et la transition $M_1 + E_2$ avec $\delta = -0,6 \pm 0,2$. Ces déterminations ont permis à Mc Gowan de calculer la période du niveau à 203 keV et le coefficient de conversion du γ correspondant.

La valeur $\tau = 7,7 \cdot 10^{-10}$ trouvée par Quidort ⁽⁶⁾ et remesurée récemment par une autre méthode ⁽⁷⁾ et le coefficient de conversion $\alpha = 5,2 \cdot 10^{-2}$ que nous avons mesuré sont en bon accord avec ces prévisions.

Nous avons mesuré les corrélations angulaires $\gamma - \gamma \pm 570-203$ keV et $810-203$ keV et trouvé que les valeurs de l'anisotropie $A = -0,21$ pour $570-203$ keV et $A = -0,22$ pour $810-203$ keV permettent d'attribuer le spin $1/2$ aux niveaux 770 a et 1010.

Nous avons représenté sur la figure 2 le schéma tel qu'il nous apparaît

actuellement. Dans ce schéma, deux points restent encore obscurs expérimentalement :

1° Nous n'avons aucune certitude sur la position du γ de 770 keV. Le niveau 770 *b* pourrait être :

— identique à 770 *a*, mais dans ce cas la transition correspondante serait E_2 , ce que notre mesure de coefficient de conversion ne semble pas confirmer;

— identique au niveau 760 keV atteint à partir de ^{95}Tc (20 h), mais il faudrait que la transition isomérique soit 10 fois plus abondante que celle déterminée par Medicus, ce qui est peu probable;

— un troisième niveau.

2° Nous détectons un rayonnement X plus important que ce qui correspondrait à ^{95}Tc et ^{95}Tc présents dans la source.

D'après les résultats obtenus précédemment ^(*) par l'étude de l'énergie de liaison du dernier neutron des divers isotopes de molybdène, le niveau à 1,010 MeV serait le niveau à particule $s\ 1/2$, les niveaux inférieurs correspondant à un mode d'excitation plus complexe.

C'est sans doute dans le fait que le niveau à 203 keV n'est pas un niveau à particule qu'on doit chercher l'explication de la valeur $\log ft = 8,7$ anormalement grande pour une transition $\Delta I = 1$, oui.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) MEDICUS et al., *Helv. Phys. Acta*, 23, 1950, p. 299.

(2) C. LÉVI et L. PAPINEAU, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1358.

(3) C. LÉVI, L. PAPINEAU et N. SAUNIER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1918.

(4) BLASER et al., *Helv. Phys. Acta*, 24, 1951, p. 441.

(5) Mc GOWAN et STELSON, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 901.

(6) J. QUIDORT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2119.

(7) HOLLAND et LYNCH, *Bull. Amer. phys. Soc.*, 4, 1959, p. 232.

(8) C. LÉVI et L. PAPINEAU, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 51.

(Centre d'Études Nucléaires de Saclay.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Caractéristiques de niveaux excités lors de la capture des neutrons d'énergie intermédiaire par le tungstène et le platine.*
 Note de MM. CHARLES CORGE, VINH-DINH HUYNH, JEAN JULIEN, SHAMIM MIRZA, FRANCIS NETTER et JOVAN SIMIC, transmise par M. Francis Perrin.

L'étude par la méthode de temps-de-vol des rayonnements γ émis lors de la capture de neutrons par des cibles de tungstène et de platine permet l'attribution du spin $J = 1$ à certains des niveaux des noyaux composés ^{184}W et ^{196}Pt . De nombreuses résonances nouvelles sont mises en évidence jusqu'à 6 000 eV par des mesures de capture et de transmission.

L'étude, par la méthode de temps-de-vol, des niveaux excités lors de la capture des neutrons d'énergie intermédiaire par les noyaux lourds se poursuit à Saclay. Elle a fait également l'objet de travaux aux laboratoires de Harwell ⁽¹⁾, ⁽²⁾ et Chalk-River-Brookhaven ⁽³⁾. Leurs résultats sont en bon accord avec ceux de nos expériences précédentes ⁽⁴⁾.

La grande intensité de neutrons fournie par l'accélérateur linéaire d'électrons de Saclay, jointe à une efficacité de détection accrue, nous a permis de porter la base de temps-de-vol à 53,81 m et d'atteindre une résolution élevée (de l'ordre de 10^{-2} $\mu\text{s/m}$). Dans ces conditions, nous avons pu étendre le domaine d'analyse relatif au tungstène et faire la même étude sur le platine.

L'étude des distributions en temps-de-vol des intensités de rayonnements γ de capture d'énergie suffisamment basse ⁽⁴⁾ fournit la liste à peu près complète des résonances jusqu'aux environs de 400 eV et donne des indications valables jusqu'à 1500 eV.

Les échantillons de tungstène étaient constitués par un empilement de feuilles de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ sur une épaisseur de 0,36 cm. Les rayonnements γ étaient détectés par quatre cristaux INa(Tl) de 10 cm de diamètre et 10 cm d'épaisseur.

On utilise comme précédemment ⁽⁴⁾ le rapport normalisé N_1/N_2 pour apprécier la probabilité partielle de transition au niveau fondamental. Contrairement aux premiers résultats de Chalk-River-Brookhaven ⁽³⁾, il apparaît une dispersion notable des valeurs.

Le tableau rassemble, pour les noyaux composés ^{184}W et ^{196}Pt , les résultats relatifs aux niveaux pour lesquels l'attribution du spin $J = 1$ apparaît comme démontrée, ce qui d'ailleurs fournit en même temps l'attribution isotopique de ces niveaux. L'espacement moyen de ces niveaux est $\bar{D} = 27,5 \text{ eV}$ pour le tungstène et $\bar{D} = 41 \text{ eV}$ pour le platine. La figure 1 donne une idée de la distribution de ces espacements.

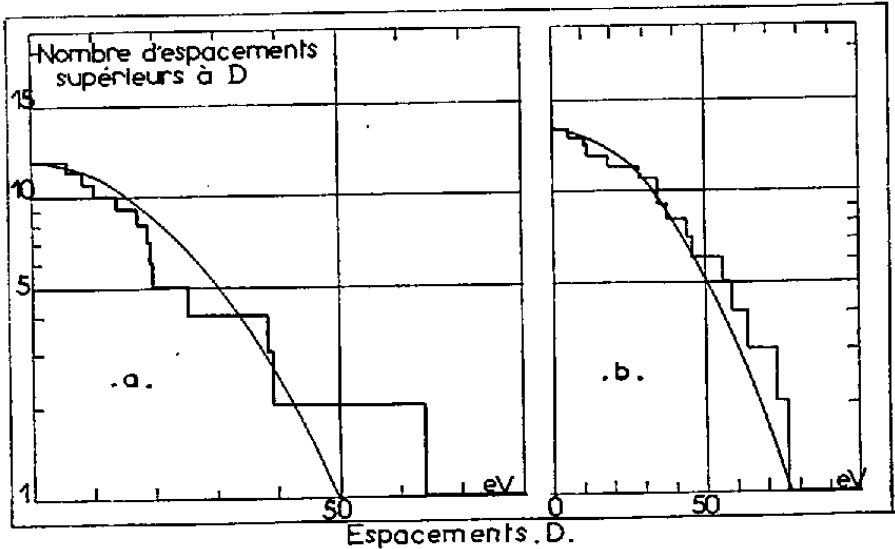
L'étude des taux de comptage relatifs aux rayonnements γ du platine détectés lorsque la bande d'énergie est comprise entre 6,5 et 7,4 MeV permet, compte tenu des résultats connus ⁽⁵⁾ sur le spectre des rayonnements γ du platine, d'attribuer au noyau composé ^{196}Pt des niveaux

situés à 113, 257,7, 348 et 378 eV. Ces niveaux sont vraisemblablement encore de spin $J = 1$, la transition mise en évidence étant probablement du type $1^- \rightarrow 2^+$, quoique le spin $J = 0$ ne soit pas exclu.

Niveaux de spin $J = 1$ dans les noyaux composés $^{184}\text{W}(a)$ et $^{196}\text{Pt}(b)$.

Énergie des neutrons (eV) (a).	Taux de comptage bande sur		$\frac{N_1}{N_2}$ norma- lisé.	Énergie des neutrons (eV) (b).	Taux de comptage bande sur		$\frac{N_1}{N_2}$ norma- lisé.
	7,4 MeV (N_1).	2,8 MeV (N_2).			7,8 MeV (N_1).	2,8 MeV (N_2).	
65,7.....			1,02	69.....	328	9840	1,46
157,5.....	264	3782	0,62 (*)	120,5. ...	241	11768	1 (*)
174,5.....	209	3645	0,50 (*)	140.....	122	5959	1
184,7.....	548	doublet	—	150,8.....	104	9420	0,54
193.....	320	2940	0,96 (*)	155.....	110	14260	0,37
216.....	334	3490	0,84	189.....	145	4170	1,7 (*)
244,5.....	341	5200	0,58	223.....	271	4200	3,1 (*)
259,5.....	130	1905	0,60 (*)	286.....	126	3646	1,7
297,5.....	513	835	5,36 (*)	304.....	256	5133	2,44
323.....	166	1220	1,20 (*)	412.....	76	2950	1,45
362.....	321	790	3,57 (*)	455.....	57	4820	5,80
543.....	282	1940	1,27	492.....	206	13419	0,73 (*)
696.....	368	2580	1,26	561.....	384	7708	2,46
759.....	471	1000	4,14 (*)	606.....	246	5462	2,2
801.....	163	2105	0,68 (*)	682.....	—	—	—
961.....	435	2905	1,32 (*)	710.....	—	—	—
1096.....	352	2545	1,23	828.....	—	—	—
1135.....	344	785	3,87	853.....	—	—	—
1415.....	337	2300	1,28	1092.....	—	—	—
1515.....	387	1190	2,86	1260.....	—	—	—
				1330.....	—	—	—
				1470.....	—	—	—

(*) Les erreurs sur ces valeurs se limitent aux erreurs statistiques.



Distribution des niveaux $J = 1$ dans : a, ^{184}W ; b, ^{196}Pt .
La courbe en trait plein est déduite de la distribution théorique de Wigner
(en $D \exp [-(\pi D^2/4 \bar{D}^2)]$).

En outre, des mesures de section efficace totale ont été effectuées et permettent dès maintenant, de dresser la liste des résonances, la plupart

d'ailleurs observées aussi dans les mesures de capture, aux énergies de :

pour le tungstène : 65,7, 75,2, 101,6, 102,2, 104,3, 114,5, 115,5, 137,3, 144,9, 155,2, 157,5, 171,9, 174,5, 184,7, 187,3, 193, 216, 219, 235,5, 244,5, 249,5, 259,5, 269,5, 281, 288, 297,5, 312,7, 323, 349, 362, 378,5, 392, 408,5, 419, 426, 430,5, 449,5, 484,5, 512, 543, 551, 580, 606, 664, 686, 696, 725, 759, 801, 827, 869, 924, 961, 1009, 1096, 1135, 1165, 1196, 1267, 1415, 1515, 1790, 1870, 1930, 2035, 2095, 2225, 2425, 2585, 2655, 2800, 2920, 3045, 3200, 3420, 3875, 4200, 4420, 4830, 5190 et 5880 eV;

pour le platine : 53,9, 67,5, 69, 96,1, 98,5, 101,3, 107,3, 110,8, 113, 120,5, 124, 130, 140, 142, 145,5, 150,8, 155, 158, 160, 178, 189, 203, 205, 223, 232,7, 236, 239, 253, 257,7, 263, 269, 282, 286, 304, 311, 320, 348, 357, 378, 384, 398, 412, 455, 467, 492, 507, 516, 531, 550, 561, 580, 606, 625, 632, 650, 664, 682, 700, 710, 756, 767, 780, 828, 853, 895, 910, 938, 961, 1025, 1042, 1092, 1190, 1260, 1330, 1370, 1440, 1470, 1700, 1840, 1890, 2020, 2160, 2325, 2490, 2620, 2760, 3150, 3320, 3450, 4070, 4500, 4780, 5330 et 5900 eV.

L'espacement moyen pour l'ensemble de ces niveaux a, pour le tungstène et le platine, la même valeur $\bar{D} = 10$ eV.

Enfin, des mesures préliminaires de section efficace totale du mercure ont, en outre un très bon accord avec les résonances déterminées au Laboratoire d'Argonne ⁽⁶⁾, mis en évidence trois pics à 4 950, 5 300 et 5 800 eV.

⁽¹⁾ J. R. WATERS, J. E. EVANS, B. B. KINSEY et G. H. WILLIAMS, *Nuclear Physics* (sous presse).

⁽²⁾ J. R. BIRD, M. C. MOXON et F. W. K. FIRK, *Nuclear Physics* (sous presse).

⁽³⁾ D. J. HUGHES, M. K. BRUSSEL, J. D. FOX et R. L. ZIMMERMANN, *Phys. Rev. Letters*, 2, 1959, p. 505.

⁽⁴⁾ V.-D. HUYNH, J. JULIEN, C. CORGE, F. NETTER et J. SIMIC, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2330.

⁽⁵⁾ L. V. GROSHV, A. M. DEMIDOV, V. N. LUTSENKO et V. I. PELEKHOV, *Atlas des spectres de rayonnements γ* , Moscou, 1958.

⁽⁶⁾ R. T. CARPENTER et L. M. BOLLINGER, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 4, 1959, p. 271.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Dosage polarographique des acides aminés par complexion avec le cuivre*. Note (*) de M. CLAUDE EDON, présentée par M. Georges Chaudron.

Dosage polarographique des acides aminés par complexion avec le cuivre, en présence d'aldéhyde salicylique, dans un milieu eau-diméthyl formamide.

Un grand nombre d'acides aminés (agent complexant désigné par R) et le cuivre donnent deux complexes CuR et CuR_2 qui sont des chélates et dont les proportions respectives varient avec le pH.

Certains auteurs ont montré que par polarographie, seul le complexe CuR_2 peut être mis en évidence.

A partir de ces travaux, nous avons essayé de mettre au point un dosage polarographique des acides aminés par complexion avec le cuivre. Les résultats ci-dessous sont relatifs au glycolle, mais d'autres acides aminés tels que les alanines, les leucines, etc., se comportent de façon analogue.

Une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (produit purifié par trois recristallisations successives) est ajoutée progressivement à 50 ml d'une solution de glycolle pur $8,32 \cdot 10^{-3}$ M faite dans un tampon ($\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ 0,2 M, NaOH 0,2 M) de pH 7,52. A ce pH, seul le complexe CuR_2 se forme. La solution en expérience est désoxygénée par barbotage prolongé d'azote, et le rouge de méthyle est utilisé pour supprimer les maximums polarographiques.

Les pH sont mesurés à 0,01 unité de pH près. Les polarogrammes sont enregistrés. On utilise une électrode à goutte de mercure et une électrode au calomel-KCl saturé de grande surface.

Jusqu'à la complexion de la totalité du glycolle, la hauteur de la vague est bien proportionnelle à la concentration (CuR_2). Mais, dès qu'un excès d'ions Cu^{++} est ajouté, il y a précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dont la présence gêne considérablement les mesures. Nous avons alors rassemblé le précipité après chaque addition d'excès de réactif, au fond de la cellule polarographique par centrifugation.

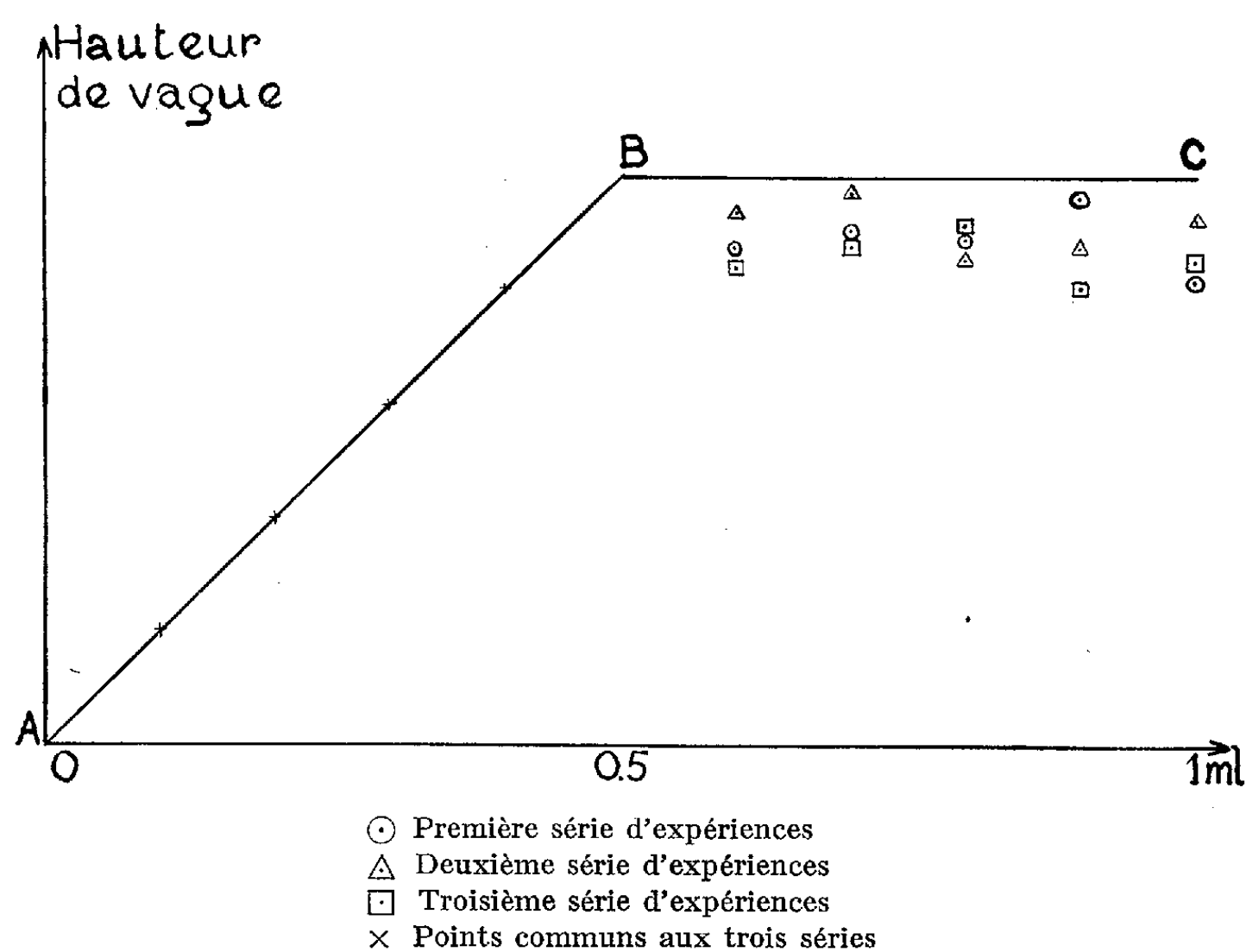
Les résultats obtenus dans trois séries d'expériences sont représentés par la figure 1.

On voit que de A en B, tant qu'il n'y a pas apparition de précipité les points se placent rigoureusement sur une droite passant par l'origine. Mais au-delà, les points sont aberrants et sont au-dessous de la droite théorique BC.

Il ne s'agit pas d'une influence du précipité; nous avons alors utilisé la méthode qui consiste à ajouter à la solution à titrer une substance dite indicatrice, qui se complexe avec le réactif titrant après la substance

étudiée. Cet ion indicateur est ici l'aldéhyde salicylique (en milieu eau-diméthyl formamide) qui agit de la façon suivante :

Il se forme tout d'abord un complexe mixte aldéhyde salicylique-acide aminé-cuivre, puis le complexe cuivre-aldéhyde salicylique seul. Les deux vagues ayant un potentiel $E_{1/2}$ trop rapproché, il n'est pas possible d'évaluer leurs hauteurs respectives.



Si nous construisons la courbe représentant les variations de la hauteur de la demi-vague prise au potentiel $E_{1/2}$ du complexe cuivre-aldéhyde salicylique, en fonction de la quantité de cuivre ajouté, nous pouvons déterminer le titre de l'acide aminé comme le montrent les résultats obtenus dans les expériences suivantes :

Acide aminé.	Point de titrage théorique.	Point expérimental.
Néant.....	0	0
Glycocolle.....	0,308	0,300
	0,500	0,500
	0,645	0,640

Conclusion. — Nous pouvons donc doser un acide aminé ou la somme d'un mélange d'acides aminés.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

IONOGRAPHIE. — *Étude au microscope électronique de cristaux de Br Ag obtenus par bromuration d'argent colloïdal dispersé dans la gélatine.* Note de MM. **MAX MORAND**, **JEAN COLOMER** et M^{lle} **CHRISTIANE SCHÖBEL**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les dimensions des cristaux de BrAg d'une émulsion nucléaire préparée par bromuration d'argent colloïdal sont de l'ordre de $0,03 \mu$.

Ayant réalisé, par une méthode de bromuration d'argent colloïdal ⁽¹⁾, des émulsions au gélatino-bromure d'argent, permettant d'enregistrer les traces de particules ionisantes, nous avons déterminé avec précision, d'une part, les dimensions des micelles d'argent colloïdal et, d'autre part, celles des cristaux de Br Ag obtenus après bromuration. Ces mesures ont été faites d'après des clichés obtenus par microscopie électronique au Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., à Bellevue.

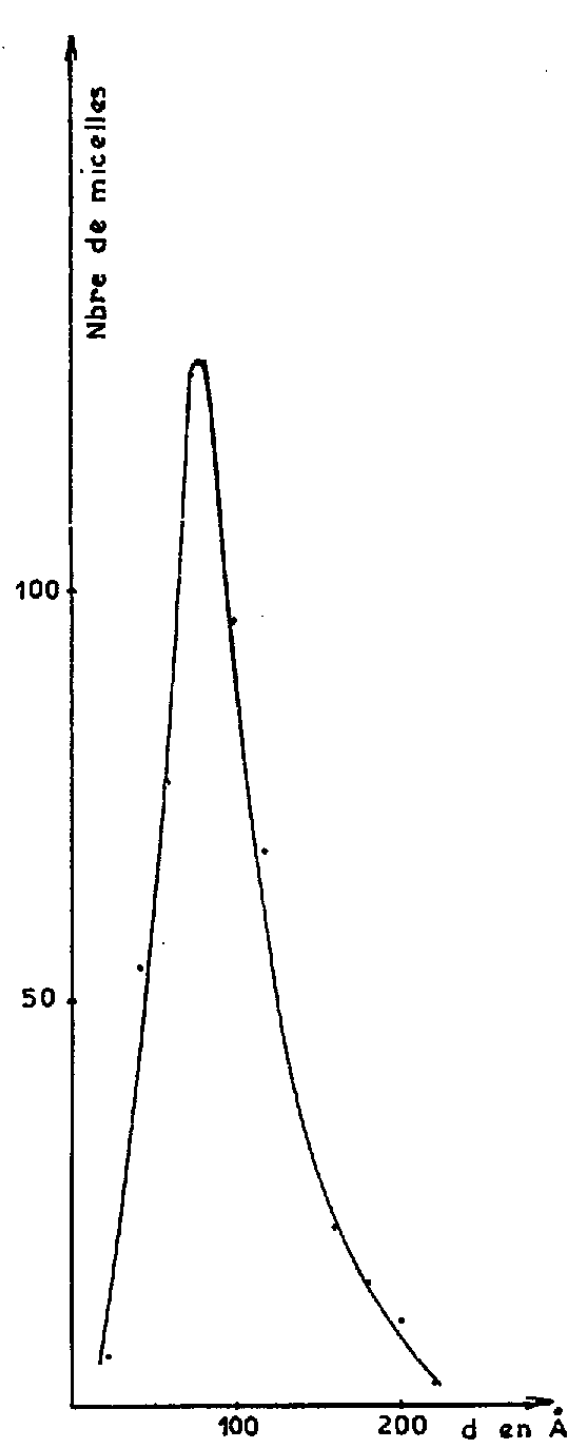


Fig. 1.

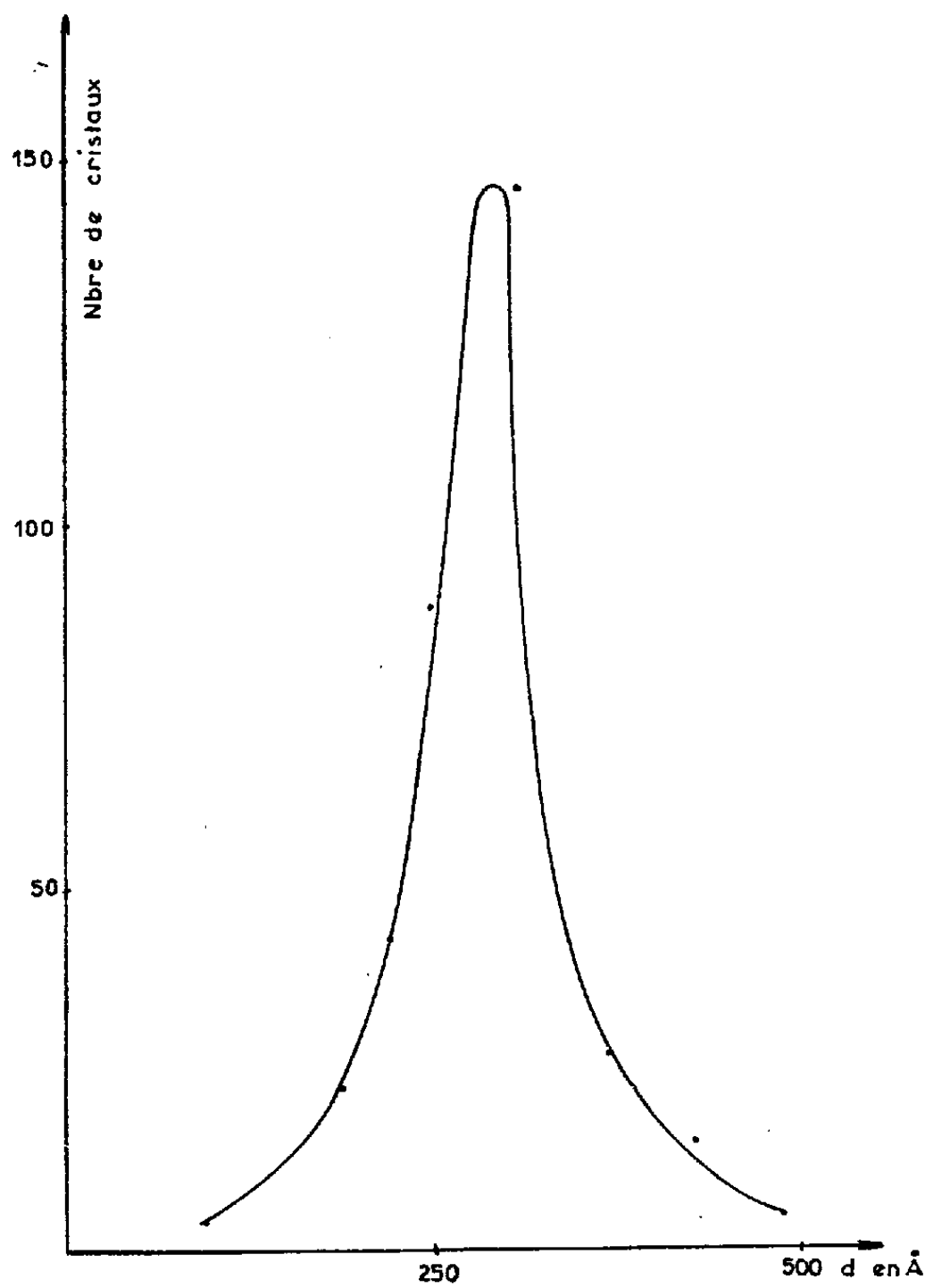


Fig. 3.

Pour la préparation des émulsions, l'argent est utilisé sous forme d'hydrosol. Les observations au microscope électronique ont été effectuées sur un échantillon dilué. Les négatifs obtenus ont été agrandis et sur les

agrandissements nous avons mesuré directement le diamètre des micelles. Ceci nous a permis d'établir l'histogramme des fréquences en fonction

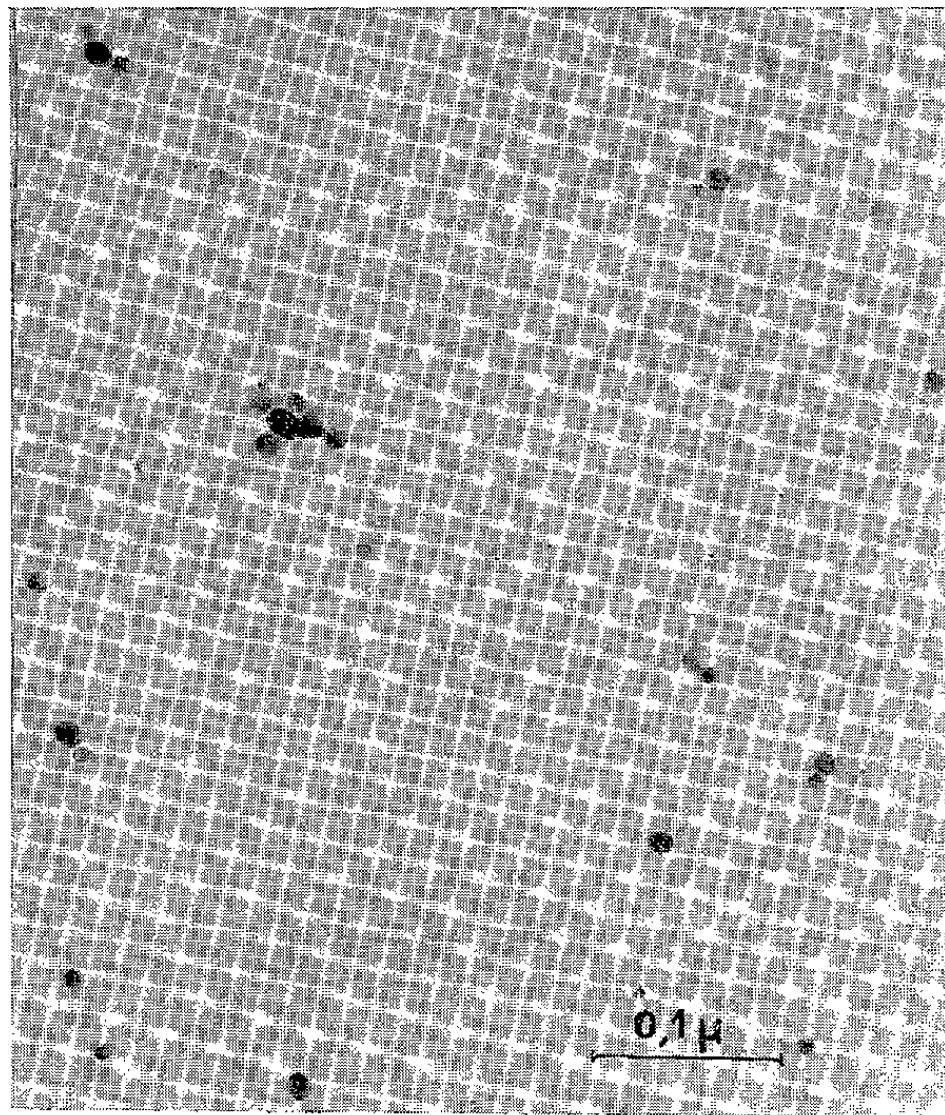


Fig. 2.

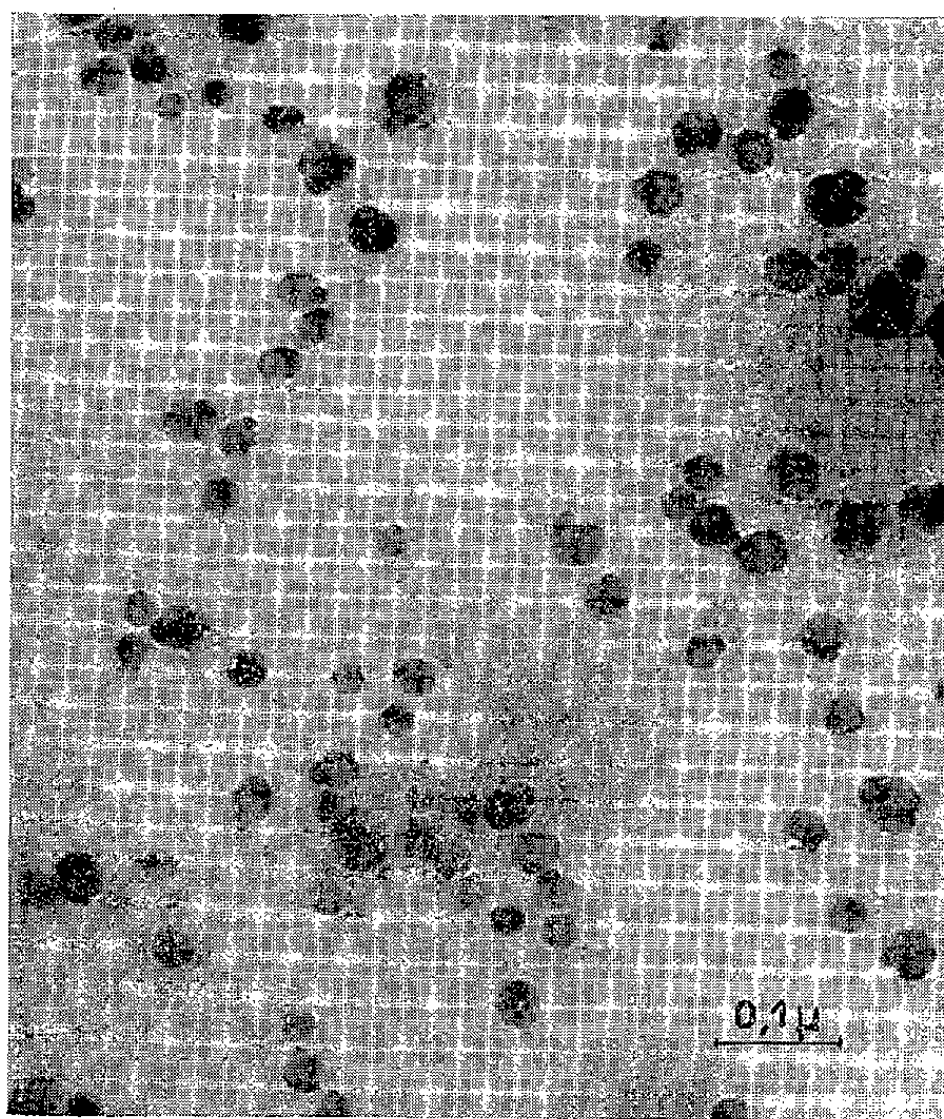


Fig. 4.

du diamètre des micelles (*fig. 1*). La dispersion est assez faible et le maximum de la courbe se situe aux environs de 80 Å; la précision des mesures est de l'ordre de 10 Å. L'aspect des micelles est donné par la figure 2.

L'argent colloïdal en suspension aqueuse est mélangé à de la gélatine, coulé sur plaques de verre, séché puis bromuré.

Pour étudier au microscope électronique les cristaux ainsi obtenus il a fallu réaliser une attaque de la gélatine; nous avons utilisé à différentes températures une solution de pancréatine à 4 ‰. Les cristaux de Br Ag sont libérés en suspension dans la solution. La réaction est plus ou moins rapide suivant la température. Nous avons effectué des mesures sur les agrandissements obtenus à partir de différentes préparations et tracé les histogrammes des fréquences en fonction des dimensions des cristaux. Le maximum de la courbe se situe à 300 ± 20 Å. La figure 3 montre l'histogramme obtenu à partir d'une préparation faite à la température ambiante (20°). Une élévation de la température à laquelle a lieu l'attaque de la gélatine semble avoir pour effet d'augmenter la dispersion des dimensions des cristaux et de leur donner des formes cristallines mieux définies. Il est donc nécessaire de procéder à la température la plus basse possible. L'aspect des cristaux de la préparation faite à 20° C est donné par la figure 4.

Les émulsions nucléaires commerciales ont des cristaux de Br Ag dont le diamètre varie de 0,15 à 0,5 μ ; certaines émulsions fabriquées par des laboratoires de recherches présentent des cristaux plus fins (0,05 μ). La finesse des cristaux de nos émulsions (0,03 μ) est donc nettement supérieure.

(1) M. MORAND, J. COLOMER et G. SCHÆBEL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1847.

RADIOCHIMIE. — *Sur la polymérisation radiochimique de quelques alcènes.*

Note (*) de M^{me} ÈVE DE GORSKI et M. GABRIEL DE GAUDEMARIS, transmise par M. Louis Néel.

Les résultats antérieurs relatifs à la polymérisation du triméthyl-2.4.4 pentène-1 sous l'action des électrons accélérés ont été confirmés par l'étude de quatre alcènes de structure différente. On se trouve en présence d'une réaction très générale, dont nous avons pu dégager les lois cinétiques et proposer une hypothèse sur son mécanisme.

Les polymères précédemment obtenus ⁽¹⁾ par irradiation aux électrons accélérés (500 kV) du triméthyl-2.4.4 pentène-1 ont fait l'objet d'un examen attentif ⁽²⁾ et nous avons apporté des preuves de leur formation par voie ionique ⁽³⁾.

Il était intéressant de chercher si d'autres structures alcéniques avaient le même comportement et nous avons irradié dans les mêmes conditions l'octène-1, l'octène-2 trans, le cyclohexène et le triméthyl-2.4.4 pentène-2. Tous ces hydrocarbures étaient de pureté égale à 99 %.

Les résultats de cette étude ont, dans l'ensemble, corroboré ceux qui avaient été obtenus sur le triméthyl-2.4.4 pentène-1.

La disparition du monomère est toujours donnée par la relation d'ordre 1, $\log(100/x) = kD$, où x est le pourcentage en monomère non transformé à l'instant t , et D la dose du rayonnement en wattheures par gramme. Cette loi est toujours suivie jusqu'à 50 % de conversion, parfois davantage. La formation du polymère, qui est également d'ordre 1, est liée à l'intensité du rayonnement par la relation

$$\frac{dx'}{dt} = KI^n,$$

où x' est le pourcentage en polymère et I l'intensité réellement dissipée dans le milieu. Nous avons auparavant ⁽¹⁾ trouvé dans le cas du triméthyl-2.4.4 pentène-1 une valeur $n = 1,25$, mais nous avons établi depuis qu'il s'agissait d'un effet dû à l'échauffement du milieu. Avec un meilleur contrôle de la température — rendu difficile par le fait qu'une énergie importante (jusqu'à 200 W) est dissipée dans une faible épaisseur de liquide — on trouve $n \neq 1$.

Le tableau I donne les rendements radiochimiques G (en nombre de molécules de monomères transformées par 100 eV) correspondant à plusieurs doses (en Wh/g). La courbe (fig. 1) donne des pourcentages en polymères en fonction de la dose (dosimétrie au cyclohexane).

La composition du polymère est rapportée (tableau II) pour deux doses absorbées. Alors que les deux diisobutylènes conduisent aux polymères

successifs de l'isobutène (triisobutène, tétraisobutène, pentaisobutène), les octènes et cyclohexène ne donnent que des polymères multiples entiers du monomère. On constate que la proportion de polymères lourds croît avec la dose. On peut ainsi obtenir une sélectivité intéressante en dimère, sélectivité qui atteint 67 % avec le cyclohexène à 0,1 Wh/g.

TABLEAU I.

Rendement radiochimique à différentes doses.

Dose totale (Wh/g).	Triméthyl-2.4.4. pentène-1.	Triméthyl-2.4.4. pentène-2.	Octène-1.	Octène-2.	Cyclohexène.
0,25.....	7,63	7,36	12,87	11,55	13,5
1.....	7,18	5,5	10,5	8,6	9,92
3.....	5,06	3,6	6,2	5,16	6,42
6.....	3,08	2,73	3,46	3,36	4,53

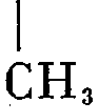
TABLEAU II.

Composition des polymères.

Hydrocarbure irradié.	Polymères obtenus.								
	Dimère.		Trimère.		Polymères supérieurs.				
Octène-1	44 (*)	18	16	19	36,5		59		
Octène-2	64	34	5	4	26,5		60,5		
Cyclohexène. . . .	50	33	22	11	25,5		51		
	Triisobutène.		Tétraisobutène		Pentaisobutène.		Hexaisobutène.		Polymères supérieures.
Triméthyl-2.4.4 pentène-1.	22	15	47	33	16	14	4	15	9 21
Triméthyl-2.4.4 pentène-2	5	17	41	39	28	15	6	10	16 18

(*) Dans chaque case, les chiffres de gauche correspondent au pourcentage à 0,5 Wh/g, et ceux de droite à 2 Wh/g.

A masses moléculaires égales, les spectres infrarouges des polymères des deux triméthylpentènes sont identiques. De même, ceux des polymères des octènes 1 et 2. On constate également que les polymères successifs d'un même alcène sont très voisins les uns des autres dans tous les cas. Les polymères des triméthylpentènes contiennent des groupements $R-C=CH_2$, à l'exclusion de toute autre structure éthylénique. On

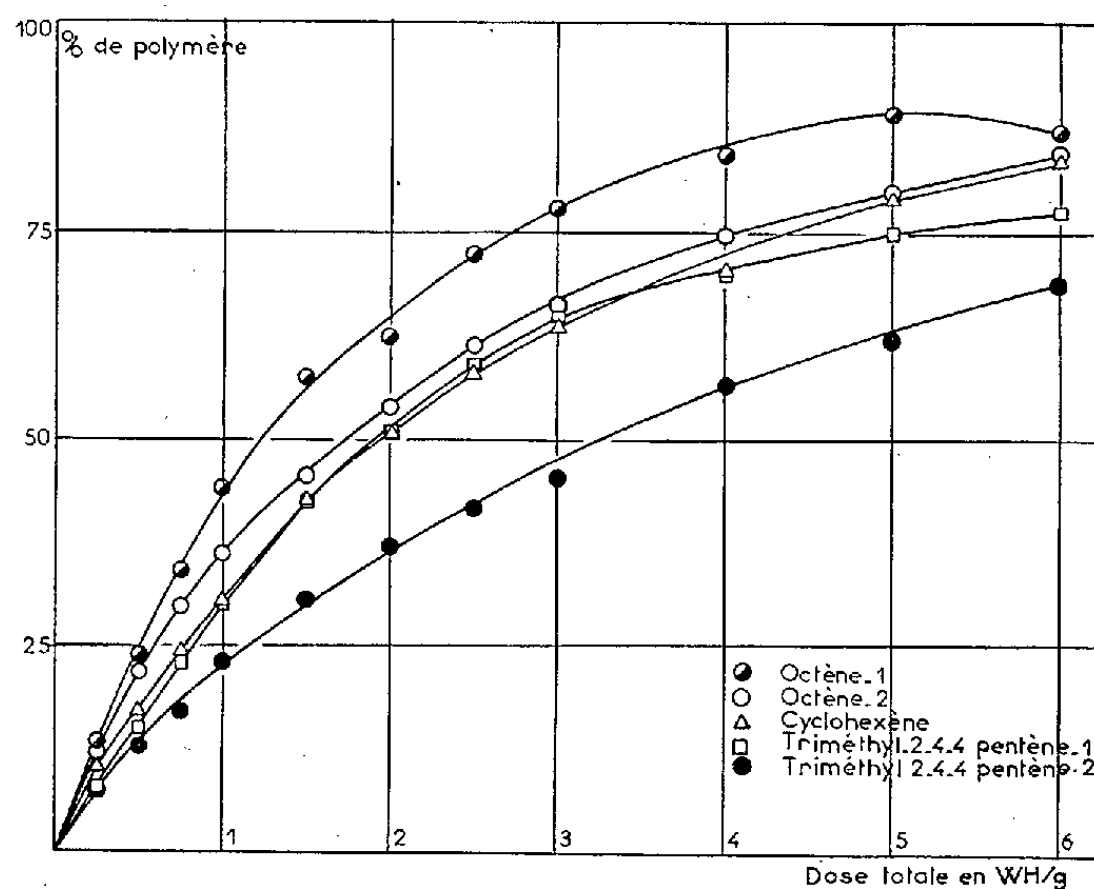


trouve dans les polymères des octènes des groupes $-CH=CH-$ trans et $-CH=CH_2$ (en très faible quantité). Les polymères du cyclohexène renferment le groupement $-CH=CH-$ cis (type cyclohexène) avec une autre structure éthylénique en faible proportion.

Ces polymères sont essentiellement mono-éthyléniques. Cependant, les produits obtenus à taux de conversion élevé (> 50 %) contiennent

10 à 30 % de diènes, ce qui est sans doute dû à l'irradiation du polymère déjà formé.

Dans le cas des octènes et triméthylpentènes, on observe une isomérisation du monomère récupéré après irradiation, l'octène-1 contenant 3 à 4 % d'octène-2 et *vice versa*. De même, le triméthyl-2.4.4 pentène-2 contient 4 à 5 % de triméthyl-2.4.4 pentène-1, l'isomérisation inverse étant toutefois trop faible pour être bien établie.



Tous ces faits sont bien en accord avec le mécanisme ionique que nous avons proposé.

L'action de la température sur cette réaction est faible : la production de polymère n'augmente que de 10 % entre -5 et 75° , la masse moléculaire diminuant dans la même proportion. La courbe d'Arrhénius n'est, en aucun cas, une droite.

Nous poursuivons l'étude de cette polymérisation sur d'autres structures, et dans des domaines de température différents.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) G. DE GAUDEMARIS, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2131.

(2) G. DE GAUDEMARIS, Communication au 5^e Congrès mondial du Pétrole, New-York, juin 1959.

(3) M^{me} È. DE GORSKI et G. DE GAUDEMARIS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 969.

(Laboratoire de Radiochimie de l'Institut français du Pétrole,
Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

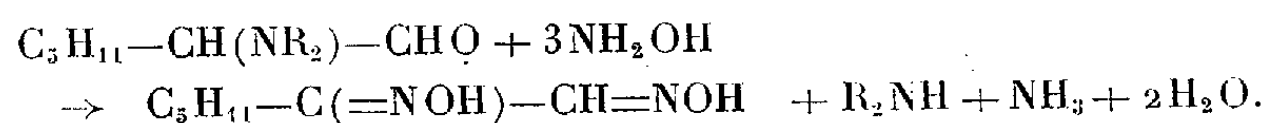
CHIMIE ORGANIQUE — *Les α -aminoaldéhydes aliphatiques. Leurs propriétés réductrices anormales.* Note de MM. ALBERT KIRRMANN et PIERRE DUHANEL, transmise par M. Marcel Delépine.

Les α -aminoaldéhydes aliphatiques normaux réduisent facilement les solutions d'acétate de cuivre. L'hydroxylamine forme des α -dioximes avec mise en liberté de l'amine. Une ramification en α empêche ces anomalies et permet l'obtention d'oximes simples aminées. CH_3Br forme normalement des dérivés quaternaires.

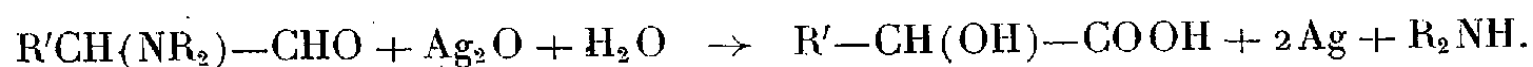
Les α -aminoaldéhydes aliphatiques découverts par l'un de nous en 1928 ⁽¹⁾ ont été soumis récemment à une nouvelle étude ⁽²⁾. Aucun dérivé aldéhydique n'a été signalé, et les sels d'amine n'ont été obtenus qu'avec difficulté.

En reprenant ces essais, nous avons constaté qu'on obtenait aisément un dérivé caractéristique, à point de fusion net, par action du bromure de méthyle au sein de l'éther anhydre. Les ammoniums quaternaires ainsi formés sont des solides non déliquescents, de composition vérifiée par l'analyse, et dont le spectre infrarouge révèle une bande aldéhydique nette à 1730 cm^{-1} . Nous avons ainsi isolé les bromométhylates du diméthylaminocœnanthal (F 131°) du pipéridinocœnanthal (F 140°) et du morpholinocœnanthal (F 160°).

Les essais relatifs aux dérivés aldéhydiques ont conduit à un précipité abondant et stable après ébullition avec l'hydroxylamine en solution aqueuse. Mais à la place de l'oxime α -aminée attendue, on isole une α -dioxime, débarrassée de l'amine, qu'on retrouve à l'état libre dans la solution. Les trois aminocœnanthals ci-dessus cités donnent le même produit, fondant à 126° . C'est bien une dioxime : un dosage de C, H et N confirme sa composition; l'acétate de nickel donne un précipité rouge. Le spectre ultraviolet indique une bande à $231,5\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 16\,200$), très voisine de celle de la diméthylglyoxime, qui est à $227\text{ m}\mu$.

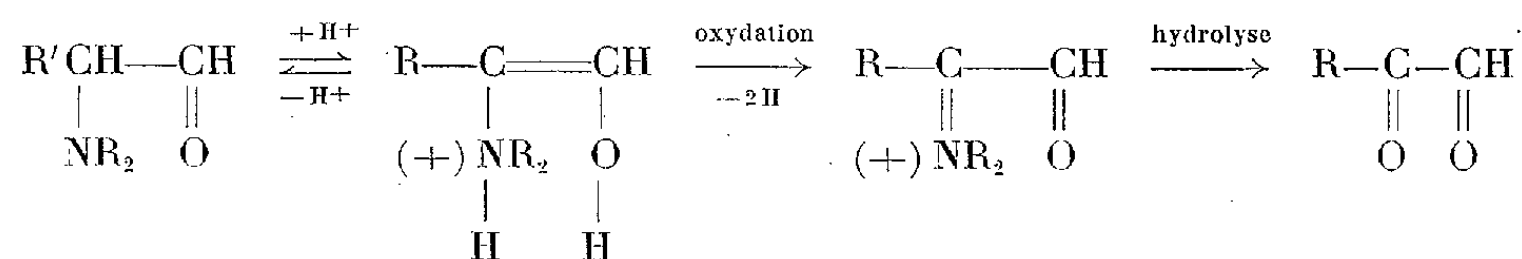


Cette expérience rappelle la formation d'osazones avec les aldéhydes α -hydroxylés. Elle implique une oxydation facile accompagnée d'une hydrolyse. Une pareille hydrolyse inattendue avait déjà été observée dans l'oxydation argentique ou chromique des aminoaldéhydes. On a isolé un hydroxyacide à la place de l'aminoacide cherché ⁽¹⁾, ⁽²⁾

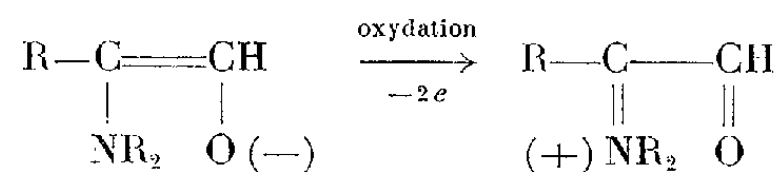


On doit donc envisager pour les aminoaldéhydes une forme tautomère comparable à celle des ène-diols dans les hydroxyaldéhydes, responsable à la fois de la facilité d'oxydation et de l'hydrolyse. C'est une forme

« énaminol », qu'en milieu acide on peut écrire ainsi



En milieu fortement basique, on aurait



Une autre oxydation remarquablement facile est révélée par l'expérience suivante : l'acétate cuivrique en solution aqueuse pure suffit pour oxyder les aminoaldéhydes avec précipitation rapide de Cu_2O à froid, alors que ce réactif est sans action sur les aldéhydes simples.

Si l'interprétation proposée est juste, les anomalies de réaction sont liées à l'existence d'un atome d'hydrogène sur le carbone porteur du groupe amine. Les composés ramifiés, comme les aldéhydes isobutyriques α -aminés, ne doivent pas présenter une aussi grande facilité d'oxydation ni former de dioximes. Effectivement les trois isobutanals diéthylaminé, pipéridiné et morpholiné ne réduisent pas les solutions neutres d'acétate de cuivre à froid. Elles donnent des oximes distinctes, fondant respectivement à 67, 138 et 135°. L'analyse a confirmé leur constitution. Les sels de nickel sont sans action. Nous avons donc affaire aux oximes vraies : $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NR}_2)-\text{CH}=\text{NOH}$. Leur obtention suppose cependant des précautions : solubles à la fois dans les bases et dans les acides, ces oximes ne précipitent qu'en milieu neutre, aux pH voisins de 7. Dans les mêmes conditions, on a obtenu la semicarbazone du diéthylaminoisobutanal (F 140-143°) et celle du pipéridinoisobutanal (F 157°) (fusion en tube capillaire scellé).

Parmi les aminoaldéhydes cités, les dérivés de la morpholine n'ont pas encore été décrits :

α -morpholinoœnanthal, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, É_{15} 142°; d_4^{22} 0,9639; n_{22} 1,4600.

α -morpholinoisobutanal, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, É_{14} 99-100°; d_4^{24} 1,024; n_{24} 1,4620.

(¹) A. KIRRMANN, *Ann. Chim.*, 11, 1929, p. 223.

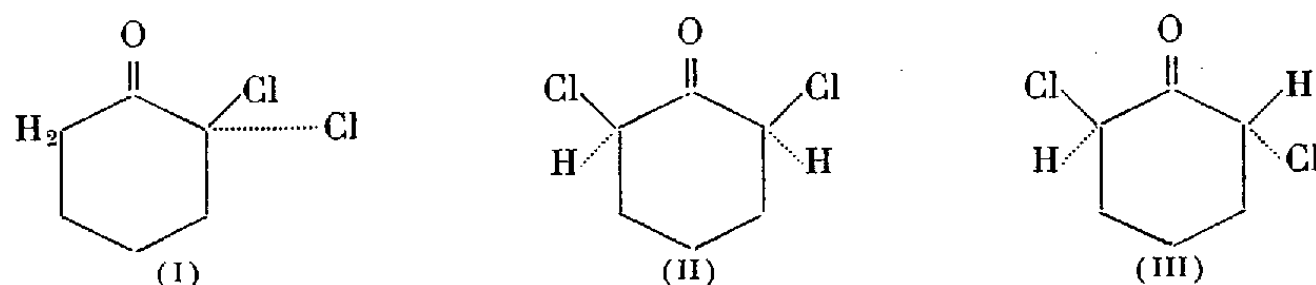
(²) A. KIRRMANN, R. MUTHS et J. J. RIEHL, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1469.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dichloro cyclohexanones. L'isométrie géométrique.* Note de M. **DANG QUOC QUAN**, transmise par M. Marcel Delépine.

La chloruration de la cyclohexanone fournit trois isomères dichlorés, l'un géminé, les autres symétriques *cis* et *trans*. On précise les conditions d'obtention, d'isomérisation et de déchlorhydratation. Quelques anomalies se produisent avec la dinitro phénylhydrazine.

Nous avons décrit récemment ⁽¹⁾ deux dichloro cyclohexanones isomères et montré leur transposition irréversible dans le sens (I) \rightarrow (II). La suite de cette étude a permis d'isoler le troisième isomère prévisible, (III) et de préciser ses propriétés.



La dichloro-2.6 cyclohexanone *cis* (II), obtenue par chauffage de l'isomère géminé (I) dans le diméthylformamide contenant du gaz chlorhydrique, est accompagné d'une certaine quantité de produit accessoire. Celui-ci n'est autre que la dichloro-2.6 cyclohexanone *trans* (III).

Elle se forme mieux par isomérisation dans l'acide acétique glacial contenant du gaz chlorhydrique. Les meilleures conditions semblent être un chauffage de 1 h à 80° si l'on part du composé *cis*, ou 3 h à 90° si l'on emploie l'isomère géminé.

Contrairement à l'isomérisation (I) \rightarrow (II), qui était irréversible, on aboutit à un équilibre. Le chauffage dans les mêmes conditions du composé (III) conduit à un mélange identique, contenant 58 % du dérivé *trans* (III).

Les deux isomérisations sont très différentes. La première, (I) \rightarrow (II), réalisée de préférence dans le diméthylformamide, est irréversible et implique une migration de chlore, dont le mécanisme n'est pas établi avec certitude. La seconde, (II) \rightarrow (III), favorisée par le milieu acétique, est nettement plus rapide, possible même à froid. Elle correspond à une migration d'hydrogène qui doit être du type prototropique, par la voie d'une énoisation catalysée par les acides. On comprend ainsi sa réversibilité.

En pratique, la chloruration directe de la cyclohexanone peut donc fournir, suivant les conditions (solvant, température, durée de la réaction), différents mélanges où chacun des trois isomères peut dominer. Cela permet d'expliquer les divergences entre les auteurs antérieurs. C'est par une

distillation soignée, sous faible pression et en l'absence d'acide, qu'on réalise la séparation des produits obtenus.

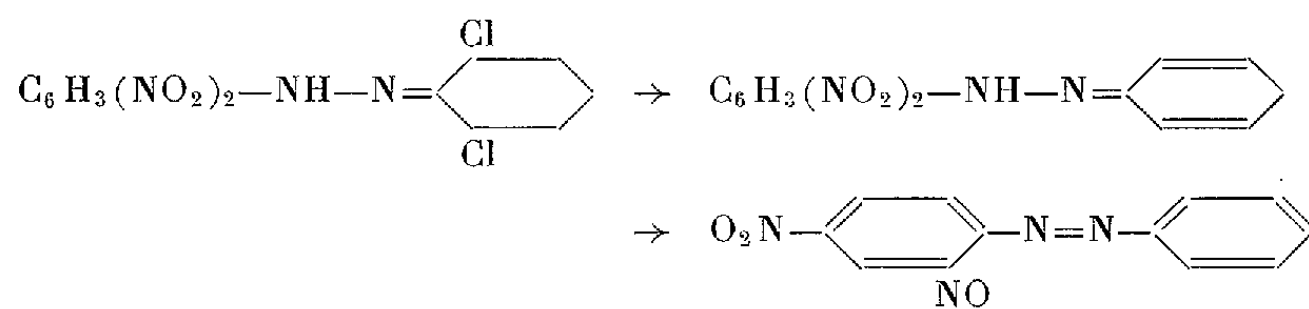
Le tableau permet de comparer les deux isomères cis et trans. Les spectres sont pris dans l'hexane (ultraviolet) et dans CCl_4 (infrarouge).

	F (°C).	É (°C).	n_D^{20} .	d_4^{19} .	Spectre ultraviolet		Spectre infrarouge ν (cm ⁻¹).	DNPH (*)
					λ (m μ).	ϵ .		
(II) (cis)....	72	160/20	-	-	277	21	$\left\{ \begin{array}{l} 1787 \\ 1751 \end{array} \right\}$	170°
(III) (trans)...	8	118/19	1,5042	1,315	300	56	1746	150°

(*) Les points de fusion de ces dinitrophénylhydrazones sont pris au bloc Kofler. La valeur annoncée précédemment (1) était trop basse; elle avait été prise par chauffage lent et indique une décomposition.

L'ordre croissant des points de fusion trans < géminée (F 20°) < cis, se trouve être le même que pour les dibromocyclohexanones (2). Le spectre d'absorption infrarouge du nouveau composé présente une bande cétonique unique, très proche de celle de l'isomère géminé. Elle indique une influence comparable des deux atomes de chlore, l'un axial, l'autre équatorial, ce qui confirme la structure. Le décalage de la bande ultraviolette, par rapport à la cétone non substituée (291 m μ), est en sens inverse de celui du composé cis et assez voisin également du géminé (294 m μ).

La dinitro-2.4 phénylhydrazine, utilisée en mélange de Brady, donne avec les deux isomères (II) et (III) des hydrazones dichlorées vraies, sans l'hydrolyse qui se produit avec l'isomère géminé (I) (1). La stabilité des hydrazones est cependant limitée : un chauffage dans l'acide acétique à 100° provoque une déchlorhydratation et une déshydratation, avec formation d'un produit F 178°, commun aux deux isomères. Il semble être identique au nitro-4 nitroso-2 azobenzène déjà connu (3), et qui résulte d'une réduction intramoléculaire d'un groupe nitro.



L'isomère géminé (I) dont nous avons signalé une osazone formée avec le réactif de Brady, conduit par ébullition dans une solution acétique de dinitro-2.4 phénylhydrazine à un produit (F 195°; spectre ultraviolet : $\lambda = 374$ m μ , $\epsilon = 26\,000$) ne contenant plus qu'un seul chlore et qui semble être l'hydrazone de la chloro-2 cyclohexénone. Des déchlorhydratations analogues avaient déjà été signalées (4).

Nous avons montré que par chauffage avec LiCl dans le diméthylformamide, la gem-dichlorocétone (I) formait facilement du phénol par déchlorhydratation. L'isomère cis (II) donnait la même réaction, quoique

plus difficilement. Nous avons essayé ce réactif avec le nouveau produit (III), et obtenu encore du phénol mais avec une facilité intermédiaire, si l'on en juge d'après le rendement dans les mêmes conditions expérimentales [40 % pour (I), 8 % pour (II), 20 % pour (III)].

(¹) A. KIRRMANN, M. VILKAS et DANG QUOC QUAN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 418.

(²) E. J. COREY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3297.

(³) WILGERODT, *J. prakt. Chem.*, [2], 40, 1889, p. 252.

(⁴) BEEREBOOM, DJERASSI, GINSBURG et FIESER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3500.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure.)

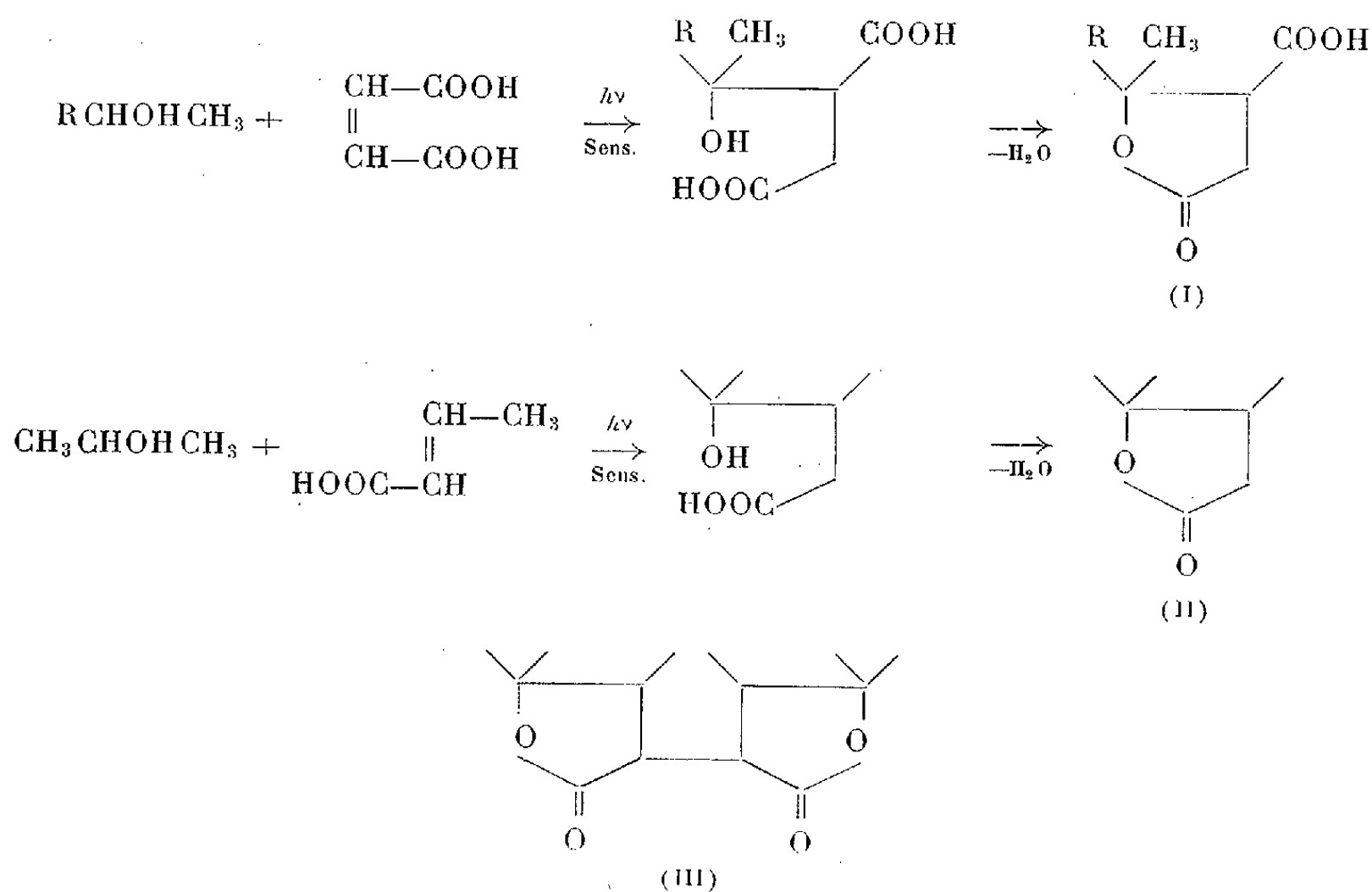
CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la fixation des alcools sur les liaisons éthyléniques des acides α,β -insaturés.*

Note de MM. **RAYMOND DULOU**, **MICHEL VILKAS** et **MICHEL PFAU**,
transmise par M. Marcel Delépine.

La réaction d'addition de l'isopropanol aux acides fumarique ou maléique pour former l'acide térébique sous l'action des radiations ultraviolettes, telle qu'elle est décrite par Schenck et coll. (1), (2) est appliquée à d'autres alcools et acides éthyléniques.

Récemment, Schenck et coll. (1), (2) ont montré que par irradiation ultraviolette d'une solution d'acide fumarique ou maléique dans l'isopropanol en présence d'un sensibilisateur, il se forme avec un bon rendement de l'acide térébique (I, $R = CH_3$) selon une réaction pour laquelle un mécanisme radicalaire a été proposé par Schenck et par Pitts et coll. (3).

Une réaction analogue de fixation d'alcools sur les doubles liaisons terminales sous l'action de la lumière ultraviolette a été décrite par Urry et coll. (4).



Nous avons voulu éprouver le degré de généralité de cette méthode de préparation de γ -lactones et à cet effet, nous avons fait réagir dans des conditions similaires l'octanol-2 et l'éthanol sur l'acide maléique, ainsi que l'isopropanol sur l'acide crotonique.

Par irradiation à froid d'une solution d'acide maléique dans l'octanol-2 en présence de benzophénone, nous obtenons l'un des diastéréoisomères de

l'acide γ -méthyl- γ -hexylparaconique (I, R = n -C₆H₁₃), composé nouveau (F 183-184°), avec un rendement de 23 %. Il est possible que les parties non cristallisées contiennent l'autre diastéréoisomère.

Avec l'éthanol l'irradiation à froid ne permet pas d'isoler l'acide γ -méthylparaconique (I, R=H) attendu, ce qui est conforme à la plus grande difficulté de formation de radicaux primaires R'—CHOH comparée à celle de radicaux secondaires R'—COH—R'' (⁴); on récupère 90 % d'acides maléique et fumarique. Par contre, en opérant à reflux, la totalité de l'acide maléique réagit en 24 h et l'on isole du mélange réactionnel l'acide γ -méthylparaconique (F 80°) avec un rendement de 18 %. Ici encore, il y a possibilité de formation de deux diastéréoisomères dont un seul a pu être isolé.

L'addition de l'isopropanol à l'acide crotonique s'effectue également à chaud, par attaque du radical CH₃—COH—CH₃ sur le carbone β de l'acide. En effet, on obtient la β , γ -diméthyl- γ -valérolactone (II) avec un rendement de 38 % par rapport à l'acide crotonique mis en œuvre (61 % par rapport à l'acide ayant réagi) accompagnée d'une petite quantité du dimère (III). Aucune trace de (II) n'est décelée lors d'un essai effectué dans les mêmes conditions, mais sans irradiation et à l'abri de la lumière.

Dans les trois expériences décrites, il se forme des quantités plus ou moins importantes de télomères qui n'ont pas été étudiés.

Il ressort de ce qui précède que la réaction photochimique entre les alcools secondaires et la double liaison des acides maléique ou fumarique [Schenck (¹), (²)] peut être étendue, d'une part aux alcools primaires, d'autre part aux doubles liaisons activées par un seul carboxyle.

Les réactions sont effectuées dans un cylindre de verre muni d'un réfrigérant à reflux et d'une lampe plongeante à rayons ultraviolets de 315 W (Hanau, type S 81) protégée par un manchon de quartz. L'ensemble est placé dans une enceinte où une circulation d'eau peut être établie. Une agitation magnétique assure l'homogénéité du mélange réactionnel.

Acide γ -méthyl- γ -hexylparaconique (I, R = n -C₆H₁₃). — Une solution de 10 g d'acide maléique et 2 g de benzophénone dans 415 ml d'octanol-2 est irradiée à froid pendant 25 h. Après évaporation du solvant, le résidu repris à l'éther est extrait au carbonate de sodium. Par acidification de la couche aqueuse, extraction à l'éther et cristallisation dans l'alcool aqueux on recueille 4,5 g de cristaux F 183-184°, C₁₂H₂₀O₄, M = 228,28, calculé %, C 63,13; H 8,83; trouvé %, C 62,94; H 8,88; M par dosage de l'acidité : 238; M par l'indice de saponification (20 h) : 231. Spectre infrarouge (nujol) : $\nu_{C=O}$: 1750 cm⁻¹.

Acide γ -méthylparaconique (I, R = H). — 27 g d'acide maléique, 5 g de benzophénone et 400 ml d'éthanol sont irradiés à l'ébullition pendant 24 h. Après évaporation du solvant la partie soluble dans l'eau chaude est estérifiée au diazométhane et distillée. La saponification de la fraction É_{0,05} 63-71° fournit 6 g d'acide γ -méthylparaconique (⁵), F 80°, C₆H₈O₄, calculé %, C 50,00; H 5,60; trouvé %, C 50,24; H 5,81. Spectre infrarouge (CHCl₃) : $\nu_{C=O}$: 1786 cm⁻¹ (γ -lactone) et 1721 cm⁻¹ (carboxyle).

β , γ -diméthyl- γ -valérolactone (II). — 14,9 g d'acide crotonique, 4 g de benzophénone et 400 ml d'isopropanol sont irradiés pendant 60 h à l'ébullition. Le résidu d'évaporation du solvant est dissous dans l'éther et débarrassé des parties acides par lavage au carbonate de sodium 10 %. Les eaux alcalines sont extraites par l'éther en continu, puis acidifiées. On récupère 5,8 g d'un mélange d'acide crotonique et isocrotonique. Les solutions

éthérées réunies fournissent après évaporation et distillation 8,4 g de II ⁽⁶⁾, $E_{0,05}^{25}$ 34°; E_{760}^{25} 219°; F 12°; n_D^{17} 1,4402; $C_7H_{12}O_2$, M: 128,17, calculé %, C 65,59; H 9,44; trouvé %, C 65,85; H 9,53; M par l'indice de saponification: 130. Spectre infrarouge: $\nu_{C=O}$: 1765 cm^{-1} .

Dans les queues de distillation, on isole 0,5 g de cristaux F 168-169°, $C_{14}H_{22}O_4$, M = 254,32, calculé %, C 66,11; H 8,72; trouvé %, C 66,30; H 8,65; M par cryoscopie dans le *p*-azoxyanisole: 263 ⁽⁷⁾. Spectre infrarouge (nujol): $\nu_{C=O}$: 1765 cm^{-1} . Il s'agit vraisemblablement du dimère III.

(¹) G. O. SCHENCK, G. KOLTZENBURG et H. GROSSMANN, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 177.

(²) G. O. SCHENCK, G. KOLTZENBURG et H. GROSSMANN, dans A. SCHÖNBERG: *Präparative organische Photochemie*, Springer, 1958, p. 242.

(³) J. N. PITTS Jr., R. L. LETSINGER, R. P. TAYLOR, J. M. PATTERSON, G. RECKTENWALD et R. B. MARTIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1068.

(⁴) W. H. URRY, F. W. STACEY, E. S. HUYSER et O. O. JUVELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 450.

(⁵) R. FITTIG, *Ann. Chem.*, 255, 1889, p. 18.

(⁶) R. FITTIG et O. KRAFFT, *Ann. Chem.*, 208, 1881, p. 86.

(⁷) G. DUPONT et O. LOZAC'H, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, p. 525.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,
24, rue Lhomond, Paris, 5^e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des formes cristallines anhydre et hydratée de l'acide amino-11 undécanoïque*. Note (*) de M. MICHEL GUINOT, transmise par M. Charles Dufraisse.

L'acide amino-11 undécanoïque existe sous une forme anhydre $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}_2\text{H}$ et une forme hydratée $\text{H}_2\text{O}.\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}_2\text{H}$ caractérisables par leur cliché de diffraction de rayons X et par leur spectre d'absorption infrarouge.

Lenormant ⁽¹⁾ a indiqué l'existence vraisemblable de deux formes cristallines de l'acide amino-11 undécanoïque différant par leur spectre d'absorption infrarouge. Nous avons vérifié l'existence de ces deux formes : l'une est anhydre, l'autre renferme une molécule d'eau d'hydratation.

La *forme hydratée* $\text{H}_2\text{O}.\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}_2\text{H}$ s'obtient en faisant recristalliser dans l'eau l'acide amino-11 undécanoïque. Elle peut former de beaux cristaux lamellaires plats, longs de plusieurs centimètres et larges de 1 à 2 mm, qui peuvent être conservés en récipient clos à 0° après avoir été séchés quelques heures à l'air à la température ordinaire.

La *forme anhydre* $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}_2\text{H}$ est la plus habituelle. Elle est obtenue par déshydratation de la précédente. Le départ d'eau se produit dès la température ordinaire en atmosphère sèche. Il est d'autant plus rapide que les cristaux sont plus petits et la température plus élevée. L'étude thermogravimétrique ne fait pas apparaître de palier ou de seuil de déshydratation entre 20 et 70°. La perte de poids observée correspond bien à une molécule d'eau d'hydratation par molécule d'acide, à moins de 1 près %.

Les clichés de diffraction de rayons X (*fig. 1*) permettent de distinguer aisément la forme anhydre de la forme hydratée. La première donne, à côté d'un certain nombre de raies fines, deux raies très intenses (4,05 Å, 3,85-3,9 Å) et une raie forte (2,25 Å), tandis que la seconde se caractérise par une série de raies fortes régulièrement espacées (4,5, 4,0, 3,55 et 2,65 Å) en plus d'autres raies faibles.

Les spectres d'absorption infrarouge (*fig. 2*) montrent aussi des différences notables dans la région 2,5-9 μ. La forme anhydre, déjà étudiée, par Despas, Khaladji et Vergoz ⁽²⁾, présente la structure ionique des ω-aminoacides $\text{NH}_3^+-\text{R}-\text{CO}_2^-$ avec les bandes caractéristiques NH de l'ion ammonium à 3,25 et 6,70 μ et la bande de 7,20 μ due à la vibration symétrique de l'ion carboxyle ⁽³⁾, ⁽⁴⁾. Le spectre manifeste une bande forte et fine à 6,12 μ. Selon Lenormant une bande analogue doit être attribuée pour les α-aminoacides, à la vibration antisymétrique du groupe CO_2^- . Mais Gunthard et Gaumann ⁽⁵⁾ ont remarqué que les chlorhydrates d'ω-aminoacides présentent une bande d'absorption vers 6,20-6,30 μ. Nous avons observé, pour la forme anhydre de l'acide amino-11 undécanoïque, un épaulement parfois assez peu visible, vers 6,5 μ qui pourrait

être attribué précisément à la vibration antisymétrique du groupe CO_2^- . Nous avons supposé, comme Lavalou (⁶), que la bande $6,12 \mu$ doit être attribuée à une vibration NH de l'ion ammonium.

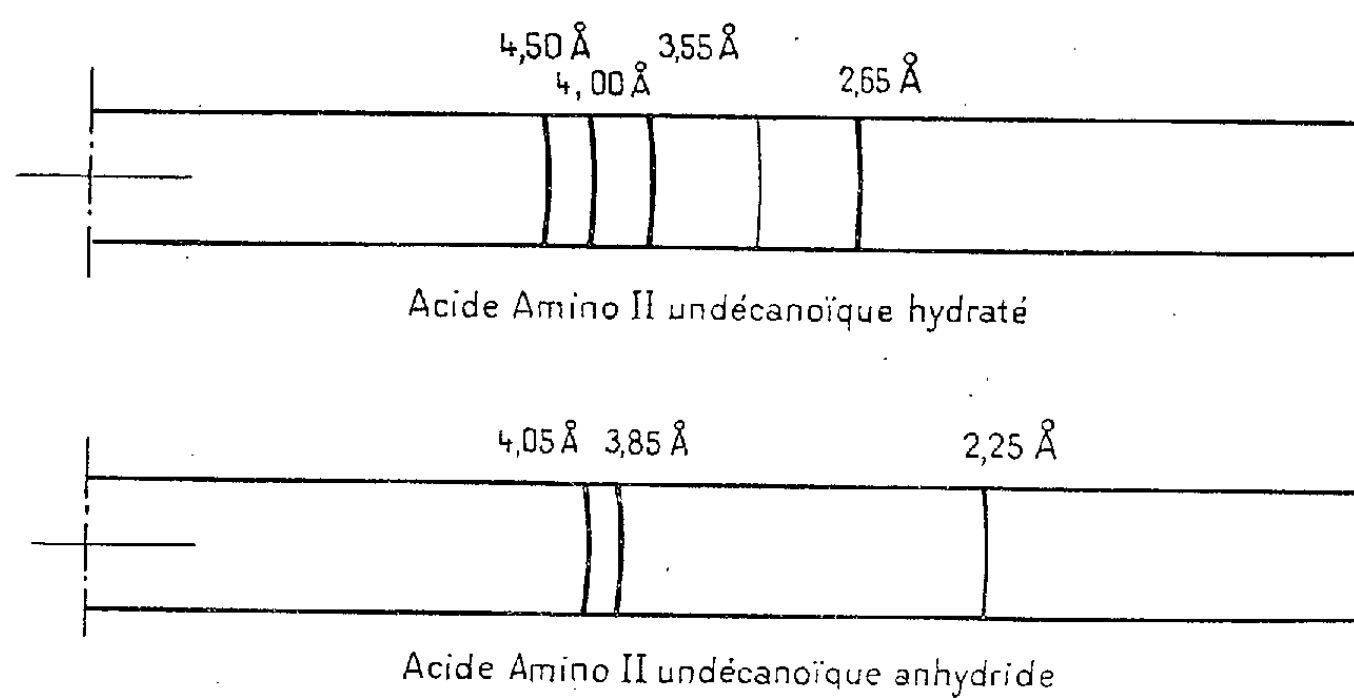


Fig. 1.

Pour leur étude spectrale, les cristaux de la forme hydratée de l'acide amino-11 undécanoïque doivent être mis en suspension dans de la vaseline, car leur compression dans une pastille de bromure de potassium, suivant la technique courante, suffit à produire leur déshydratation. Le spectre

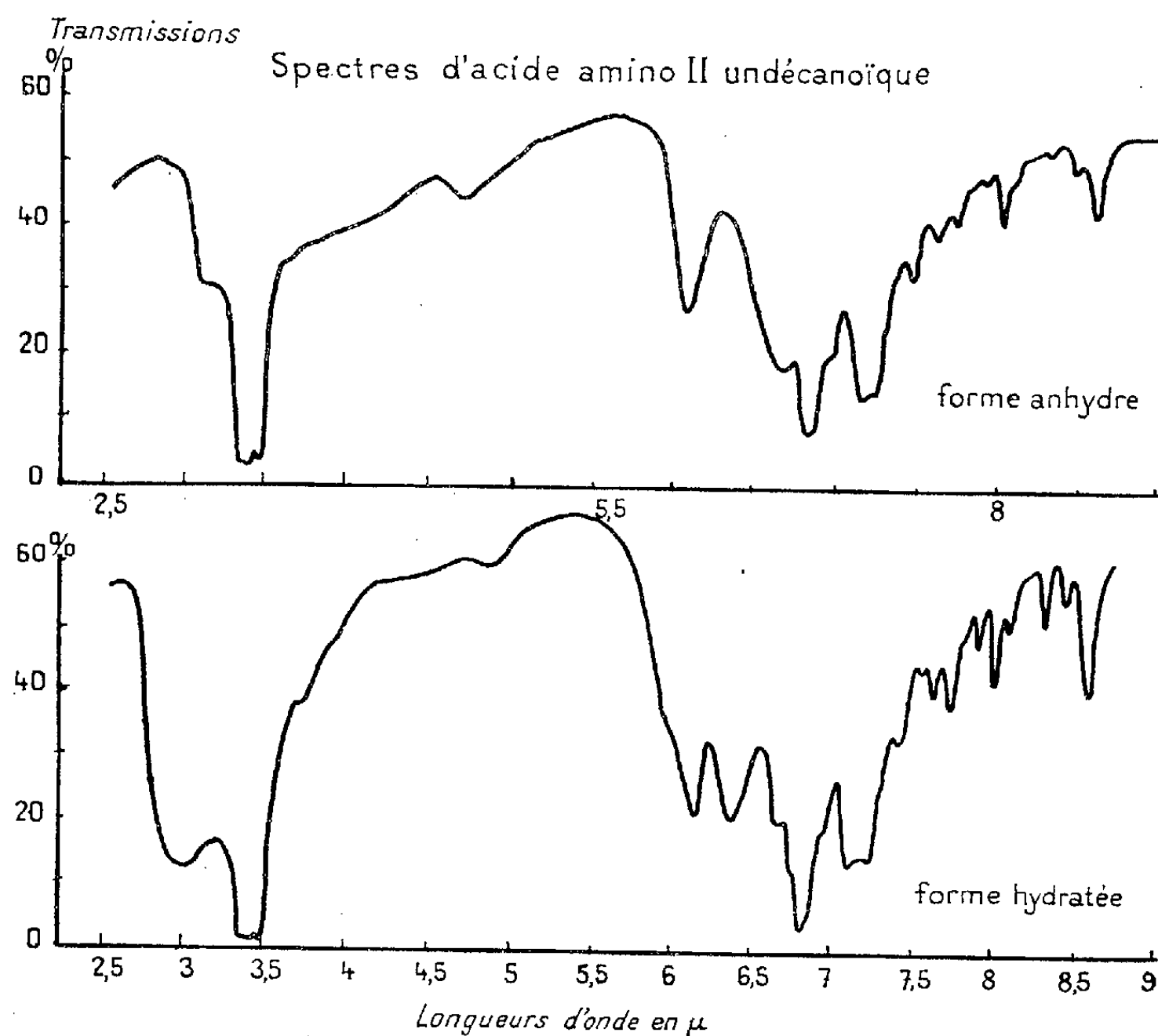


Fig. 2.

présente une bande très large de 2,7 à 3,2 μ due à l'eau d'hydratation. La bande de la vibration antisymétrique de l'ion CO_3^{2-} apparaît très nettement entre les bandes 6,18 et 6,70 μ ; la deuxième bande CO_3^{2-} se manifeste à 7,12 μ . La bande 6,18 μ peut donc, selon toute vraisemblance, être attribuée à l'ion $\text{R}-\text{NH}_3^+$.

(*) Séance du 25 mai 1959.

(1) H. LENORMANT, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 635.

(2) J. DESPAS, J. KHALADJI et R. VERGOZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 1105.

(3) *Technique of organic chemistry*, IX. *Chemical applications of spectroscopy*, W. Wert, p. 476 et 514-515.

(4) *Handbuch der Physik, Encyclopedie of Physics*, 26, S. Flügge, p. 588-593.

(5) T. GAUMANN et H. GUNTARD, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1952, p. 53.

(6) M. LAVALOU, *Thèse*, Faculté des sciences de Paris, 1958.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de la croissance orientée du germanium sur un monocristal de fluorine*. Note (*) de MM. JEAN MARUCCHI et NICOLAS NIFONTOFF, transmise par M. Louis Royer.

Les auteurs ont étudié la formation par projection thermique sous vide de couches minces de germanium orientées par épitaxie sur une face de clivage de la fluorine.

On sait qu'une substance déposée par projection thermique (ou par tout autre moyen) sur un support monocristallin peut, dans certaines conditions, être orientée par le support et présenter, à son tour, une structure cristalline régulière. C'est le phénomène d'épitaxie ⁽¹⁾.

Au cours de nos travaux sur l'épitaxie, nous avons été amenés à étudier la projection du germanium sur des supports monocristallins. Collins et Heavens avaient déjà réussi à réaliser l'épitaxie du germanium sur un cristal de chlorure de sodium ⁽²⁾. Ils opéraient dans des conditions expérimentales assez difficiles : la température de sublimation sous vide du chlorure de sodium étant très voisine de la température à laquelle l'épitaxie du germanium se produit. Nous avons préféré utiliser comme support la fluorine, CaF_2 . Elle présente une température de fusion, donc de sublimation, bien plus élevée que celle du chlorure de sodium; par ailleurs, elle possède une structure cristalline cubique très voisine de celle du germanium, et ayant à peu près la même constante réticulaire $a = 5,66 \text{ \AA}$ pour le germanium, et $a = 5,45 \text{ \AA}$ pour la fluorine ⁽³⁾.

La projection est réalisée sur une face de clivage (111) de CaF_2 fraîchement préparée (*fig. 1* et *2*). Le cristal est fixé, dans le diffractographe électronique, sur un porte-échantillon chauffant, orientable, qu'on porte à une température de 540°C environ. On réalise alors une projection extrêmement lente du germanium. Le creuset utilisé pour la projection est un creuset de graphite de pureté spectroscopique, entouré par une spirale de tungstène enrobée d'alumine.

La couche de germanium déposée devient nettement visible à la surface du cristal; en même temps, le diagramme électronique devient beaucoup plus net, sans que les distances respectives entre les différents points aient varié sensiblement (*fig. 3*). On a alors un diagramme diffracté par la couche de germanium qui s'est orientée parfaitement sur la fluorine, en prolongeant en quelque sorte sa structure cristalline (les deux substances présentent, comme nous l'avons signalé plus haut, des mailles très voisines). Le diagramme reste pratiquement inchangé quand on explore avec le faisceau électronique toute la couche formée (25 mm^2 environ). Le germanium se présente sous la forme d'une couche monocristalline très régulière. A aucun

moment nous n'avons observé de halos ou de cercles nettement visibles qui correspondraient à un germanium amorphe ou monocristallin.

Cependant, les diagrammes de couches de germanium, obtenus par réflexion suivant un azimuth $[110]$ (fig. 4), montrent un très grand nombre de points supplémentaires ou satellites situés approximativement au $1/3$ ou aux $2/3$ de la distance séparant deux points normaux voisins.



Fig. 1.

Fig. 1. — Diagramme par réflexion d'un monocristal de fluorine.
Face (111); azimuth $[211]$.

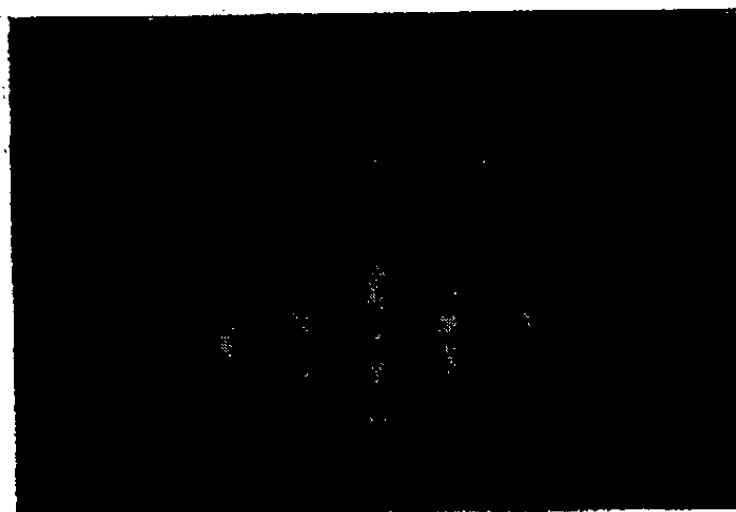


Fig. 2.

Fig. 2. — Diagramme par réflexion d'un monocristal de fluorine.
Face (111); azimuth $[110]$.

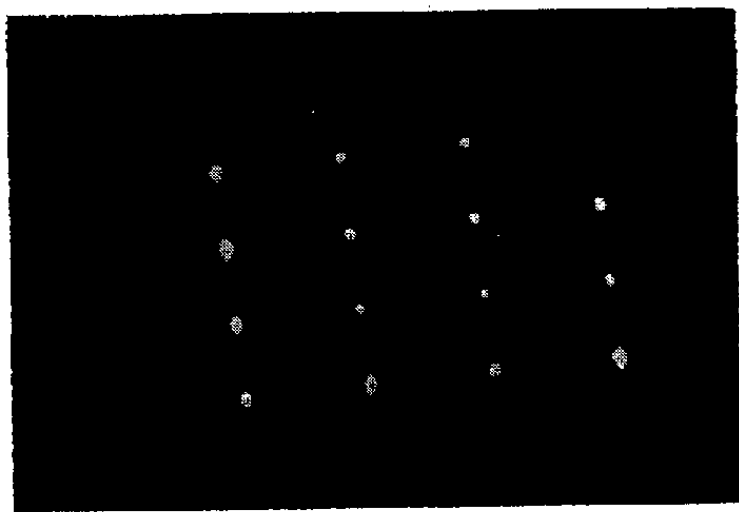


Fig. 3.

Fig. 3. — Diagramme par réflexion
donné par la couche de germanium déposée sur le monocristal de fluorine.
Face (111); azimuth $[211]$.

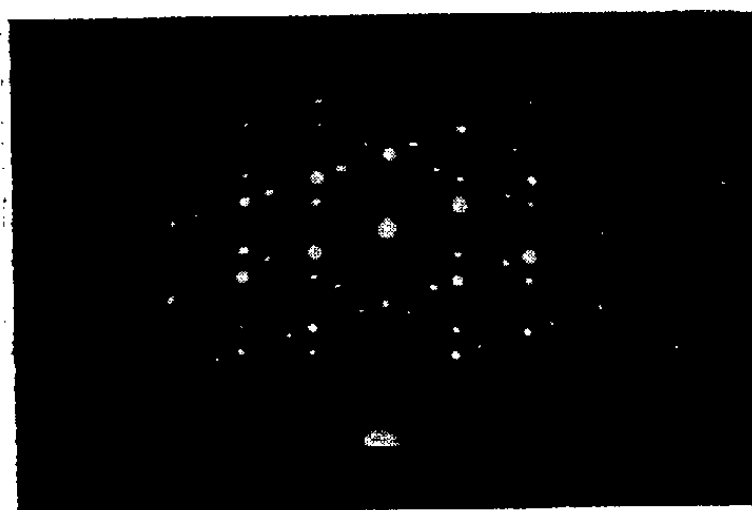


Fig. 4.

Fig. 4. — Diagramme donné par la couche mince de germanium déposée sur la face (111) de la fluorine.
Face (111); azimuth $[110]$.

Par analogie avec une étude de Pashley ⁽¹⁾ relative à la structure de couches d'argent évaporées sur mica, nous avons pu montrer que ces satellites peuvent être produits par les deux phénomènes suivants :

1° On peut avoir deux orientations possibles des germes de germanium se formant au départ sur la surface de la fluorine, orientations pouvant se déduire, l'une de l'autre, par une rotation de 180° autour d'un axe $[111]$ normal à la surface, donc assimilables à une macle suivant cet axe.

2° A partir de chacune de ces orientations, une macle peut se produire suivant le second axe $[111]$ contenu dans le plan de la figure.

(Les rotations de 180° autour des axes $[111]$ non parallèles au plan de la figure ne donnent pratiquement pas de points dans ce plan.)

Par ailleurs la présence d'un certain nombre de points peut être expliquée par les phénomènes de diffraction secondaire.

On peut montrer également que les doubles orientations et les macles ne doivent pratiquement pas donner de satellites nombreux suivant l'azimut $[211]$, ce qui est effectivement vérifié (*fig. 3*).

Dans le cas d'une couche assez mince, il a été possible de la décoller par action d'une solution d'eau oxygénée à 10 vol. Cette couche reprise sur une grille a permis d'obtenir un diagramme du germanium par transmission.

Ces expériences ont permis de constater que la projection thermique sous vide du germanium sur des surfaces de monocristaux de fluorure de calcium permettait d'obtenir par épitaxie des couches orientées de germanium. On note cependant la présence de nombreuses macles.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(¹) L. ROYER, *Thèse*, Strasbourg, 1928.

(²) L. E. COLLINS et O. S. HEAVENS, *Proc. Phys. Soc.*, B, 1952, p. 825.

(³) R. W. G. WICKOFF, *Crystal structure*, 1.

(⁴) D. W. PASHLEY, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 316-323.

(Institut d'Études Nucléaires d'Alger, Contrat C. E. A.)

GÉOLOGIE. — *Érosion biologique des calcaires côtiers et autres calcaires d'origine animale*. Note (*) de M. GILBERT RANSON, présentée par M. Lucien Plantefol.

Nouveaux faits démontrant que la corrosion des calcaires d'origine animale, des plates-formes côtières et de la zone des embruns est le fait de la seule action des organismes perforants, mais surtout des Algues lithothamniées et cyanophycées cariantes ou perforantes. Microphotographies à l'appui.

J'ai poursuivi mes recherches dans les régions calcaires, sur l'activité des Algues cyanophycées, perforantes, lithophytes, endolithiques, des plateaux récifaux, des platiers de la zone de balancement des marées, des zones des embruns et même des zones terrestres. De ces dernières, je parlerai plus tard pour dire ce que je pense de « la maladie des pierres » de nos vieux monuments. J'ai examiné de nombreux échantillons du Pacifique, de l'océan Indien, de la mer Rouge, de l'Atlantique et de la Méditerranée. L'action dissolvante des « Algues lithothamniées » du genre *Porolithon*, s'avère très importante, aussi bien sur les calcaires consolidés que sur les Coraux et les coquilles de Mollusques actuels. Toute la zone marginale du plateau récifal est soumise à son action dissolvante. Plus près de la côte, ce sont des Algues cyanophycées (dont la liste serait à faire) qui constituent un véritable feutrage superficiel dans la couche supérieure du sol. Il suffit d'observer les échantillons au microscope binoculaire pour se rendre compte, rapidement, que toute la corrosion est essentiellement l'œuvre d'Algues cyanophycées. Il n'y a pas place pour d'autres actions dissolvantes. La carie ou la perforation en alvéole, selon l'espèce de l'Algue, occupent toute la surface. Il n'y a pas 1 mm et souvent pas 1/10^e de millimètre qui ne soit occupé. Les plateaux côtiers calcaires sont d'immenses prairies d'Algues lithothamniées ou cyanophycées cariantes ou perforantes. Bien entendu, des animaux, Annélides, Cirripèdes, Oursins, etc., perforent les calcaires côtiers et leur action n'est pas négligeable; mais elle reste modeste dans l'ensemble. Au contraire, l'action des Algues cyanophycées perforantes, est générale, considérable et prépondérante aussi bien dans l'espace que dans le temps. L'aspect déchiqueté des côtes calcaires, l'aspect en cupules de certaines zones est essentiellement leur œuvre, qui est irrégulière, en rapport avec le substrat, plus ou moins résistant. Il suffit de prendre un échantillon de ces zones et de l'observer au microscope binoculaire pour s'en convaincre immédiatement. On constate ainsi leur mode d'action irrégulier et l'on a sous les yeux, dans la zone étroite que l'on observe, un lapiaz en miniature. Les images de l'attaque des calcaires côtiers par les cyanophycées lithophages, sur la côte adriatique, reproduites par Ercegovic, en 1932 ⁽¹⁾, sont très démonstratives. J'ai obtenu et observé des échantillons caractéristiques d'une zone semblable de la région d'Endoume, près de Marseille. Tessier ⁽²⁾ étudiant les « formes

mineures d'érosion : cannelures horizontales des berges des lagunes tropicales » attribue leur formation aux Algues cyanophycées cariantes. Il m'écrit : « mes conclusions rejoignent largement les vôtres, dans un domaine voisin ».

Cette immense prairie d'Algues cyanophycées endolithes est broutée par les Littorines, les Patelles et autres Mollusques Gastéropodes. On y reconnaît la trace de leurs radules. Souvent ces Mollusques eux-mêmes, ou les Balanes, ont leur coquilles perforées par ces Algues. Emery ⁽³⁾ parlant de cuvettes littorales, dit qu'elles contiennent de nombreuses Littorines; il soupçonne que leur respiration peut intervenir dans l'acidification de l'eau. Or ces Littorines sont là pour brouter la prairie d'Algues qui couvre, très vraisemblablement, la surface des dites cuvettes. Les figures données par Revell et Emery ⁽⁴⁾ dans leur travail de 1957 sur Bikini, sont aussi très vraisemblablement le résultat de l'action des Algues perforantes. Il n'y a pas d'érosion chimique du « beach rock » ni des plateaux calcaires côtiers. Dans la zone de balancement des marées, il ne peut pas être question de l'action de la dessiccation suivie de l'humidification, comme l'ont pensé récemment Guilcher et Pont ⁽⁵⁾. Dans la zone des embruns et dans la zone aérienne, ce processus peut intervenir, mais seulement très rarement, avec certaines pierres seulement.

Guilcher et Pont font remarquer que des Algues se trouvent en profondeur et cependant on n'y observe pas l'aspect déchiqueté des calcaires. Il est exagéré de dire que toutes ces Algues s'y trouvent. On y rencontre bien l'Algue lithothamniée, puis l'*Ostreobium* qui est un Champignon; mais les Algues cyanophycées ne descendent pas très loin et ne sont pas si abondantes étant donné que la lumière s'estompe avec la profondeur.

Toutefois l'expression « l'état déchiqueté du plateau calcaire côtier est l'œuvre des Algues perforantes » ne suffit pas à expliquer totalement le phénomène. La vague frappant la surface cariée du calcaire, a une action de lavage et d'extraction du calcaire devenu pulvérulent. La vague qui atteint la zone des embruns, perforée par les Algues, sur la côte de l'Adriatique (ou de la Méditerranée), a aussi une action secondaire dans l'aspect déchiqueté de cette zone.

D'autre part les Mollusques, en broutant les Algues, enlèvent au socle une quantité fort importante de calcaire carié, ce qui active beaucoup la corrosion de la roche.

Le mécanisme de la perforation du calcaire, par l'Algue, reste à étudier. Tous les faits démontrent que la carie ou « l'alvéolisation » ne peuvent pas être dues à la sécrétion du CO_2 . Les formes irrégulières de la corrosion ne peuvent s'expliquer que par la sécrétion d'un acide organique par ces Algues. Le sel calcaire en résultant, est soluble dans l'eau de mer ou de ruissellement. Par ailleurs, à titre d'hypothèse de travail, on peut se demander si l'Algue n'utilise pas le substratum organique que contient tout calcaire d'origine animale.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. a. — Calcaire de la zone des embruns d'Océanie française, perforé par une Algue cyanophycée du genre *Entophysalis* ($G \times 150$).

Les masses noires sont les corps desséchés des Algues.

Fig. b. — Une colonie corallienne attaquée par l'Algue calcaire *Porolithon-onkodes*. Au centre, le polypier est creusé par dissolution sous-jacente. En bordure on voit certains calices à demi-recouverts par l'Algue.

Fig. c. — Paroi de la coquille d'un Mollusque Gastéropode perforé par une Algue cyanophycée du genre *Hyella* ($G \times 150$).

Fig. d. — Vues de morceaux de calcaire du plateau récifal. Les vues de côté d_1 et d_2 ($G \times 55$) montrent l'Algue cyanophycée cariante, mais ne donnent qu'une faible idée de la densité de cette Algue. Au contraire, la vue de surface d_3 ($G \times 55$) (après lavage superficiel à l'acide acétique à 5 %), montre qu'une très grande quantité d'individus vit à l'intérieur de la couche superficielle de l'échantillon, sur un espace très restreint.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) *Acta adriatica*, 1, fasc. 3, 1934, p. 1-20, Taf. 1.

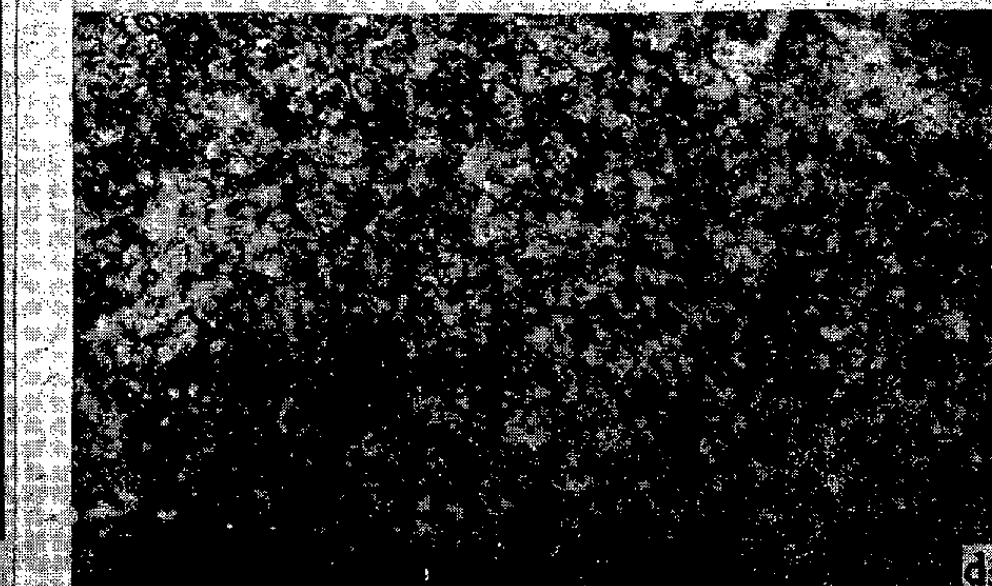
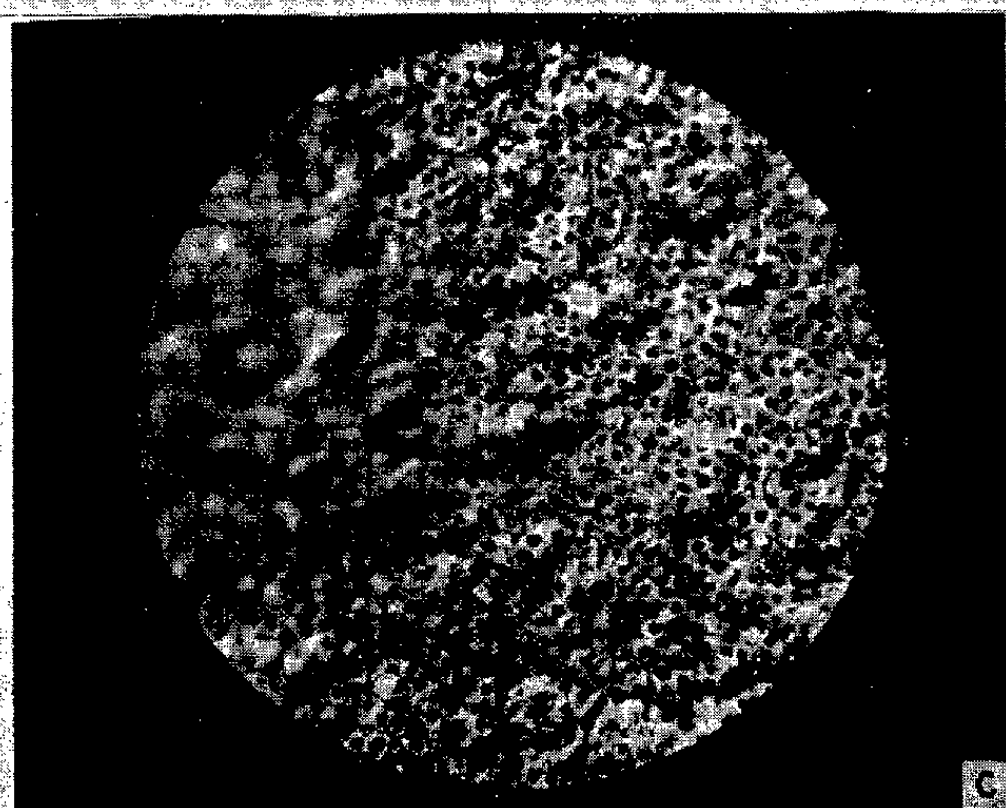
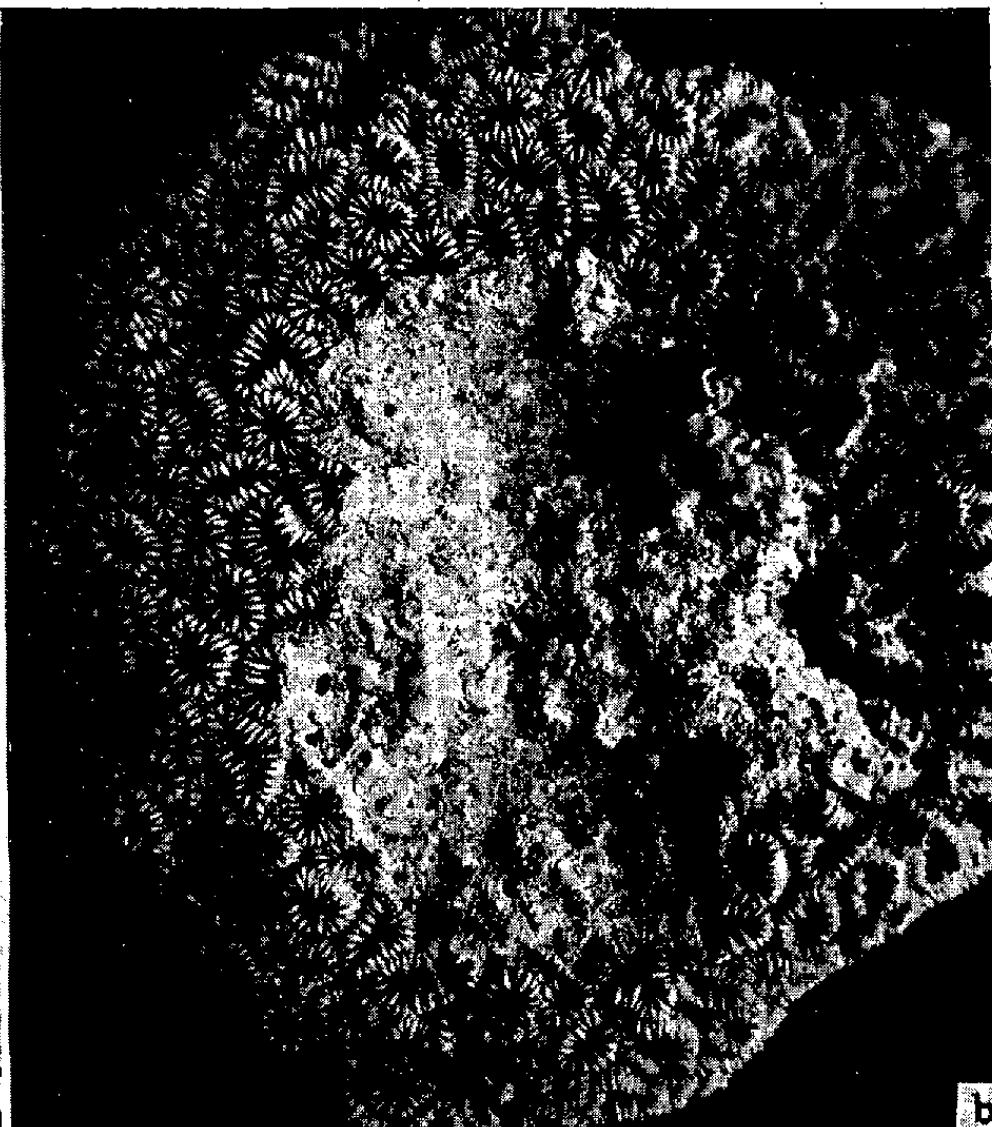
(2) Congrès de Mexico, 1957.

(3) *J. Geol.*, 5, 1946, p. 209-228.

(4) *Géol. Surv. prof. pap.*, 260-T, 1957, p. 699-709.

(5) *Bull. Assoc. Géogr. franç.*, nos 265-266, mars-avril 1957, p. 48-62.

(Laboratoire de Malacologie du Muséum d'Histoire naturelle.)



MYCOLOGIE. — *Contribution à l'étude du comportement de Taphrina deformans (Berk.) Tul. en culture in vitro*. Note (*) de M. LEONARDO CAPORALI, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans des milieux artificiels particulièrement riches, le *Taphrina deformans* (Berk.) Tul. constitue rapidement un abondant mycélium dont les hyphes produisent de nombreuses conidies bourgeonnantes pouvant, à leur tour, reproduire le mycélium ou se transformer en spores pigmentées. Dans des colonies âgées la sporulation se manifeste en zones concentriques.

Les résultats obtenus par Brefeld ⁽¹⁾, puis par Sadebeck ⁽²⁾, par Pierce ⁽³⁾ et par Mix ⁽⁴⁾ ont montré que les ascospores de *Taphrina deformans* (Berk.) Tul. produisent de nombreuses conidies bourgeonnantes, semblables aux levures, dans des substrats artificiels. Mix ⁽⁴⁾ note aussi des hyphes courts, isolés, formés par l'alignement de quatre ou cinq cellules. Dans des colonies âgées, Mix ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, puis Martin ⁽⁶⁾ observent des cellules à parois épaissies (*resting spores*), capables de bourgeonner par rupture de leur membrane. Roberts ⁽⁷⁾ remarque, plus tard, une tendance du champignon à former des hyphes isolés ou groupés en petit nombre, mais qui ne constituent pas un véritable mycélium. L'auteur retrouve aussi des cellules à parois épaissies, renfermant des globules lipidiques, identiques aux « *resting spores* » de Mix et signale l'apparition sporadique d'une faible zonation colorée dans certaines colonies âgées.

En bref, les auteurs n'ont jamais obtenu, en culture, de mycélium identique à celui que le champignon forme lorsqu'il vit en parasite dans les tissus de *Prunus persica* L. La plupart des milieux employés dans les travaux précédents étaient constitués par de l'agar renfermant des glucides de diverses origines (Pomme de terre, Carotte, etc.). Le pouvoir nutritif du milieu était donc vraisemblablement assez défectueux.

Nous avons préparé un milieu d'agar renfermant du maltose, des dextrines, des albumines, des lécithines, des peptones et des vitamines du groupe B. Des écailles de bourgeons et des morceaux d'écorce d'un demi-centimètre de diamètre, prélevés pendant l'hiver sur des rameaux de *Prunus persica* L. attaqués l'année précédente et placés dans ce milieu, nous ont permis d'obtenir des colonies roses, sphériques, de 2 cm de diamètre environ, après 3 jours à la température de 20°. Par un premier repiquage, effectué après 4 ou 5 jours en utilisant les parties périphériques de la colonie, nous avons obtenu une culture pure de *Taphrina deformans* (Berk.) Tul.

Les colonies jeunes sont constituées par un abondant mycélium, formé par de longs hyphes hyalins, anastomosés, de 7 à 15 μ d'épaisseur, organisés en articles de 25 à 40 μ de longueur (*fig. 1*) et par de nombreuses conidies unicellulaires (*fig. 2*). Ces conidies sont produites par renflements et par bourgeonnements successifs de certains articles du mycélium, tant

intermédiaires (*fig. 4 f, 4 g*) qu'apicaux (*fig. 4 h*). Ces éléments (*fig. 4 a à 4 e*) forment activement à leurs pôles un ou plusieurs bourgeons; le nombre de bourgeons produits simultanément par la même conidie s'élève parfois à 7 (*fig. 4 e*). Certaines conidies germent et redonnent à leur tour du mycélium (*fig. 4 i*).

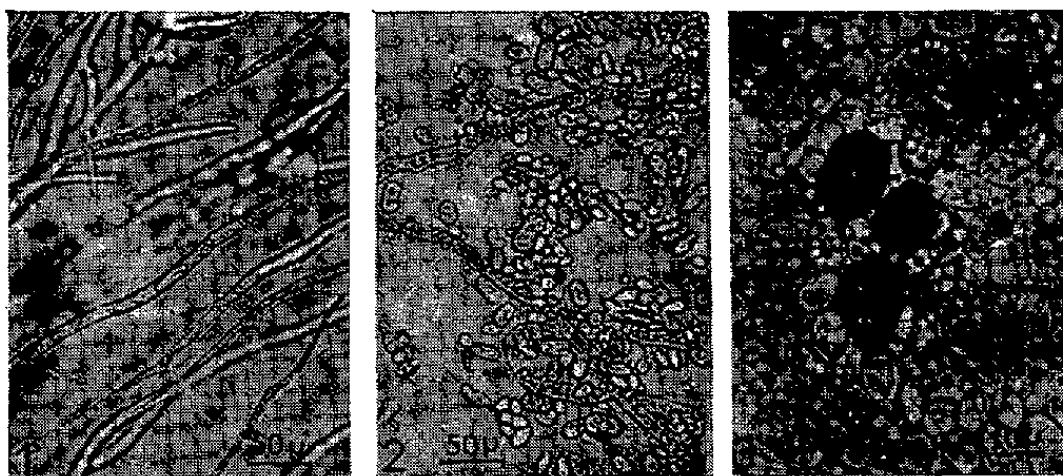


Fig. 1. — Hyphes mycéliens dans une jeune colonie.

Fig. 2. — Hyphes mycéliens entourés de nombreuses conidies unicellulaires dans une jeune colonie.

Fig. 3. — Conidies d'une colonie âgée. Noter les parois fortement épaissies des trois conidies centrales. Au haut et à droite de la figure, on remarque un épaississement progressif des parois conidiennes.

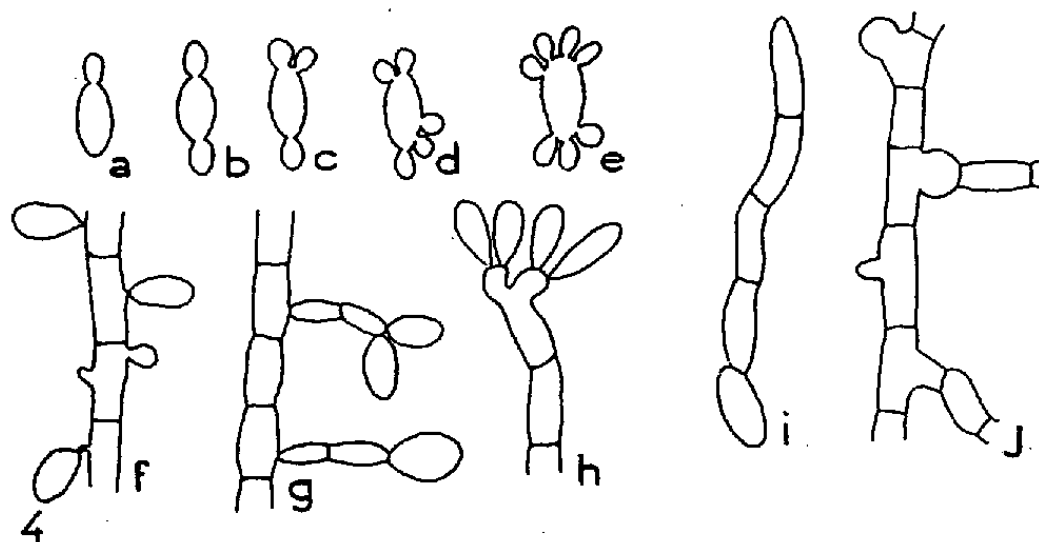


Fig. 4. — *a à e* : processus de bourgeonnement des conidies; *f* : formation des conidies sur des segments de mycélium; noter, au bas et à gauche, le court pédoncule qui unit la conidie au mycélium; *g* : autre processus de formation conidienne sur des segments mycéliens; *h* : bourgeonnement apical produisant quatre conidies; *i* : germination d'une conidie en un promycélium segmenté; *j* : modes de ramification du mycélium.

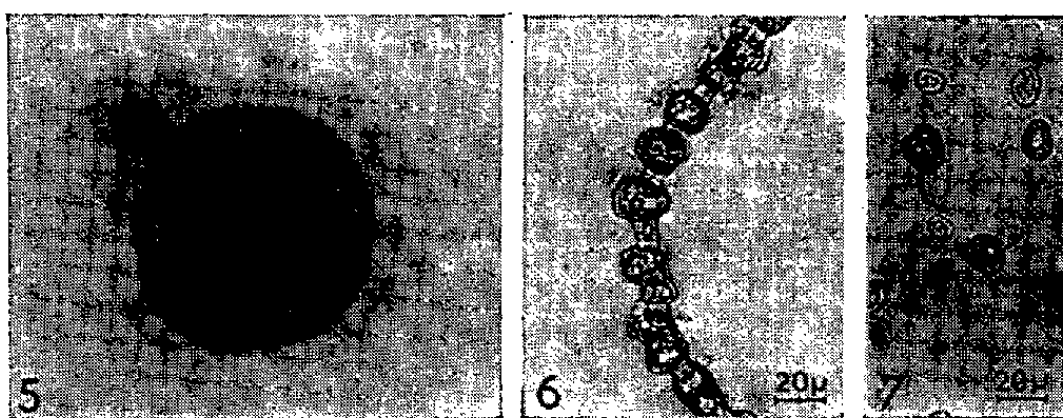


Fig. 5. — Colonie zonée de 20 jours offrant un noyau central sombre et des anneaux concentriques alternativement sombres et clairs. ($G \times 1,5$.)

Fig. 6. — Hyphes mycéliens à parois épaissies dans une colonie âgée; les articles sont transformés en spores.

Fig. 7. — Germination d'une spore.

Tandis que les colonies vieillissent, leur partie centrale prend une teinte de plus en plus sombre. A ce niveau, les hyphes renferment des pigments jaune-brun. Certains articles se renflent, leur paroi s'épaissit et se colore intensément en brun (*fig. 6*). Les conidies, toujours nombreuses, bourgeonnent rarement; elles sont souvent pigmentées et parfois leur paroi s'épaissit et brunit intensément (*fig. 3*). Ces éléments pigmentés, à paroi épaissie, ou « resting spores » de Mix, sont de véritables spores (Roberts) qui se forment, soit à partir des articles du mycélium, soit à partir des conidies.

Plus tard, dans des colonies de 20-25 jours, autour du noyau central, des anneaux concentriques, pigmentés, apparaissent (*fig. 5*). Séparés par des anneaux clairs, ils croissent en direction centrifuge et sont situés à 2-3 mm les uns des autres. A leur niveau, le mycélium et les conidies sont semblables à ceux du noyau central, tandis que dans les zones claires les hyphes et les conidies sont hyalins et des spores se forment rarement.

Dans des cultures âgées toute la surface des colonies brunit; la zonation devient ainsi du moins en moins évidente. L'examen microscopique des zones les plus pigmentées révèle la présence d'un mycélium constitué par des hyphes dont la plupart des articles sont transformés en spores (*fig. 6*). Ces spores, inoculées dans du milieu neuf, germent pour donner un nouveau mycélium (*fig. 7*).

En conclusion, dans un milieu suffisamment riche, *Taphrina deformans* (Berk.) Tul. produit un abondant mycélium. Les colonies âgées montrent une forte zonation.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) O. BREFELD, *Untersuchungen aus dem Gesammit gebiete der Mykologie*, 9, 1891, p. 119-149.

(2) R. SADEBECK, *Jahrbr. der Hamb. wissenschaft. Aust.*, 102, 1893, p. 5-110.

(3) N. B. PIERCE, *United States Dept. Agric. Div. Veg. Phys. and Path. Bul.*, 20, 1900, p. 11-204.

(4) A. J. MIX, *Phytopathology*, 14, 1924, p. 217-233.

(5) A. J. MIX, *Phytopathology*, 25, 1935, p. 41-66.

(6) E. M. MARTIN, *Phytopathology*, 15, 1925, p. 67-76.

(7) C. ROBERTS, *Farlowia*, 3, 1946, p. 345-383.

(Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations préliminaires sur l'allongement des filets staminaux du Poa annua L.* Note de M. JEAN SCHAEVERBEKE, présentée par M. Roger Gautheret.

Étude histologique et physiologique de l'allongement des filets staminaux des Graminées, réalisée sur le *Poa annua* L. Seul l'épiderme s'allonge activement, les autres tissus sont étirés passivement. L'accroissement du filet isolé peut s'opérer dans l'eau pure ou dans des solutions concentrées de saccharose (3/4 M), même à la température de 3° C.

Chez les Graminées, l'ouverture de la fleur est suivie d'un allongement considérable et très rapide des filets staminaux. Cet allongement semble tout à fait général dans la famille et a même été signalé chez des espèces cléistogames (de Cugnac) ⁽¹⁾. Cependant, peu d'auteurs après Godron [1873 ⁽²⁾] ont cherché à en préciser le déterminisme et les modalités [de Cugnac et Obaton ⁽¹⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾].

Mes observations ont porté essentiellement sur le *Poa annua* L. qui, malgré la dimension réduite des fleurs et une inflorescence en panicule compliquant les analyses, offre l'avantage de fleurir en toute saison. Les filets staminaux atteignent leur taille définitive en 1 h 1/2 environ; leur longueur passe de 0,4 à 2-2,5 mm (exceptionnellement 3,3 mm), soit un allongement de l'ordre de 500 %.

Comme l'avaient démontré de Cugnac et Obaton sur d'autres espèces, le filet isolé de la fleur ⁽⁵⁾, peu avant le début de son accroissement et maintenu en présence d'humidité, peut s'allonger d'une manière comparable à l'élongation naturelle; dans ces conditions, j'ai noté un accroissement de 2 à 4 %/mn, vitesse considérable ⁽⁶⁾ et pourtant relativement lente par rapport à celle des filets staminaux du Seigle par exemple, qui est voisine de 6 %/mn. Mais l'immersion du filet suffit à inhiber ce phénomène : l'oxygène semble donc nécessaire à l'élongation.

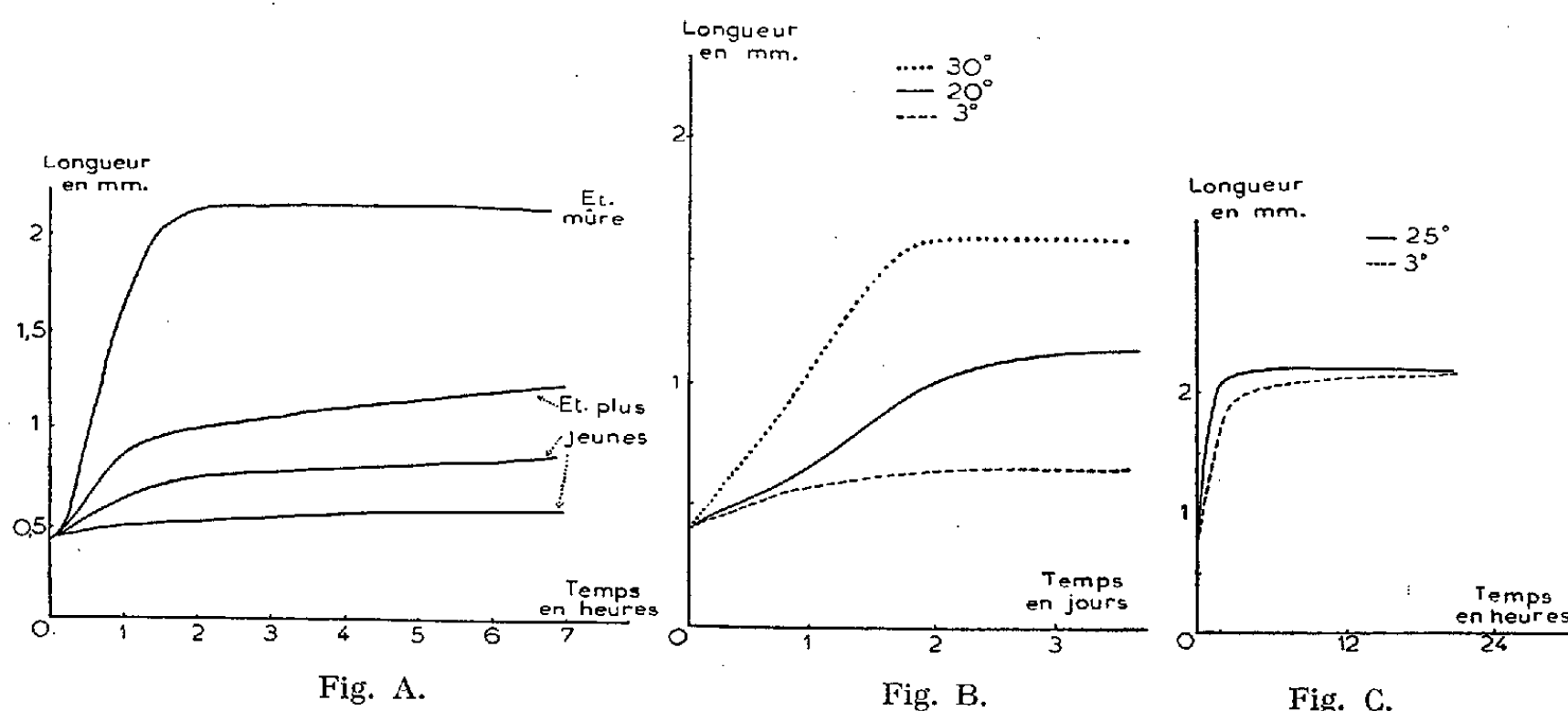
L'allongement intéresse les trois types de tissus (épiderme, parenchyme et tissus conducteurs), contrairement à ce qui a été observé dans d'autres espèces ⁽⁴⁾, mais le tissu « moteur » semble être l'épiderme : en effet, si l'on arrache une pellicule épidermique longitudinale d'un filet, celle-ci, placée à la surface de l'eau pour éviter l'évaporation, continue à s'allonger; au contraire, le filet mutilé, également en présence d'eau, ne va plus s'accroître normalement : les cellules épidermiques laissées en place vont s'allonger, mais ne pourront entraîner les tissus internes, ce qui occasionnera, selon la largeur d'épiderme arraché, soit un plissement des cellules épidermiques demeurées en place, soit une courbure du filet sur lui-même.

Aucune multiplication cellulaire n'entre en jeu dans cet allongement. On peut facilement le vérifier sur le *Poa annua* L. dont le filet ne possède que quelques cellules épidermiques par génératrice (11 à 15). Je n'ai,

d'autre part, observé aucune modification sensible de la largeur de ces cellules au cours du phénomène.

	Initiale.	Finale.
Longueur des cellules épidermiques.....	30 à 40 μ	140 à 220 μ
Largeur.....	8 à 10 μ	8 à 10 μ

Les caractères cytologiques les plus remarquables des cellules épidermiques sont l'existence d'une cyclose très intense [les plus grosses particules cytoplasmiques se déplacent à la vitesse de 200-300 μ /mn (⁷)] et d'une forte turgescence, suffisante pour maintenir l'étamine dressée après allongement, malgré le poids de l'anthère. Le parenchyme est chargé de grains d'amidon, abondants dans le tiers supérieur du filet, absents dans la moitié inférieure. Le vaisseau appartient au type annelé.



Courbe A : Allongement des filets d'étamines en présence d'eau à 20° C environ.

» B : Action de la température sur l'accroissement des filets d'étamines jeunes en milieu saccharosé (solution M).

» C : Action de la température sur l'allongement des filets d'étamines mûres, maintenues en présence d'eau.

L'heure de la floraison, relativement fixe et caractéristique de chaque espèce, peut être modifiée par des blessures pratiquées sur l'axe floral ou les fleurs. De même, l'allongement des filets est déclenché brusquement dès l'isolement des étamines; chez les étamines isolées peu avant d'être « mûres », l'accroissement sera plus faible et plus lent; il serait même presque nul si les étamines étaient trop jeunes (courbe A).

En plaçant le filet appartenant à une étamine « mûre », à la surface d'une solution saccharosée, l'allongement est à peu près normal jusqu'à une concentration voisine de 3/4 M; au-delà, il est progressivement réduit en intensité et en vitesse, pour s'annuler dans des solutions de 5/4 M (correspondant à une pression osmotique de 30 atm environ) qui produisent une plasmolyse irréversible des cellules épidermiques du filet.

Bien différents sont les phénomènes observés chez les filets jeunes, inaptes à s'allonger en présence d'eau pure. En milieu saccharosé (solu-

tion M par exemple), ils se montrent capables de s'accroître, mais assez lentement (de l'ordre de 300-350 % en 48 à 70 h). Cet accroissement paraît correspondre à un phénomène de croissance ordinaire plutôt qu'à l'allongement brusque décrit plus haut; il se montre, en effet, sensible à l'action de la température : inhibé à 3° C, il est accéléré à 30° C (courbe B).

Au contraire, l'allongement des filets mûrs en présence d'eau pure se maintient presque identique à toutes les températures comprises entre les deux limites ci-dessus (courbe C; à 3° C, le phénomène est retardé, mais l'allongement final à peine diminué). D'autre part, la cyclose et la turgescence persistent pendant près de huit jours à 3° C; par contre, elles cessent au bout de 24 h à 20° C, de 12 h à 30° C.

Je n'ai noté aucune action positive ou négative, sur les filets d'étamines mûres, de l'acide indole- β -acétique, ni de l'acide naphthalène acétique aux concentrations physiologiques; mais il est possible que ces substances ne pénètrent que difficilement dans les cellules épidermiques.

Les phénomènes présentés par les filets d'étamines mûres paraissent donc fort différents de ceux qui caractérisent une croissance banale, notamment par la rapidité de l'allongement observé et par sa faible sensibilité à l'action de la température. Cependant, des phénomènes métaboliques doivent aussi intervenir, puisque la présence d'oxygène se montre nécessaire.

(¹) *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 83, 1936, p. 658.

(²) *Mém. Soc. Sc. Nat. Cherbourg*, 7, 1873, p. 105.

(³) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 87.

(⁴) *Rev. Gén. Bot.*, 47, 1935, p. 657.

(⁵) Les phénomènes sont identiques, qu'il s'agisse de l'étamine entière ou du filet seul, après excision de l'anthère.

(⁶) Par comparaison, les pousses de Bambou, dont la croissance est très rapide, n'ont qu'un allongement de 1,27 %/mn (BONNIER et LERCLERC DU SABLON, *Cours de Botanique*, Paris, 2, 1933, p. 2493).

(⁷) Les cellules épidermiques appartenant à la tige ou aux feuilles ne présentent rien de semblable.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'acide malonique et l'acide quinique au cours de la germination du grain de Blé et du grain de Lupin.*
Note (*) de M. JULES CARLES et M^{me} FRANÇOISE LATTES, présentée par M. Raoul Combes.

L'acide malonique et l'acide quinique apparaissent dans la plantule vers la fin de la germination. Les conditions de leur apparition paraissent indiquer que ces acides seraient sur la voie du catabolisme des composés aromatiques que la plantule est devenue capable d'utiliser.

Lorsqu'on suit l'évolution biochimique d'un grain depuis sa maturité jusqu'à la fin de la germination, on est frappé des variations de certains acides minéraux et surtout organiques.

Dans le grain de Blé, l'acide nitrique est présent jusqu'à la maturation, époque à laquelle il disparaît pour ne réapparaître que vers le 8^e jour de la germination, lorsque se développe la première feuille; la teneur en chlorures ne varie guère.

Parmi les acides organiques du cycle citrique, l'acide aconitique disparaît dans le grain mûr, mais réapparaît au cours de la germination, dès le 5^e ou 6^e jour : il restera toujours abondant. L'acide citrique diminue dans les grains mûrissants où il en arrive presque à disparaître, mais, comme dans le Maïs (¹), il augmente considérablement pendant l'hiver; de cette augmentation, qui serait commune à la plupart des grains (²) et qui favoriserait la mise en marche du cycle citrique, dépendrait la germination (³). L'acide malique, toujours abondant, paraît stable, tellement les autres varient. L'acide fumarique, bien que peu abondant, dépasse cependant l'acide succinique, mais cette relation s'inverse à la germination.

En dehors du cycle citrique, les acides organiques les plus importants du blé sont l'acide malonique et l'acide quinique. Ces deux acides varient beaucoup : ils disparaissent presque complètement du grain mûr, réapparaissent légèrement au début de la germination, mais soudain, lorsque s'étale la première feuille, au moment où la plante va pouvoir se passer de la graine, la radicule et la tigelle sont soudain envahies par ces deux acides; après quelques jours, tout rentre dans l'ordre et ces deux acides redeviennent très peu importants. L'acide quinique réapparaîtra lorsque la tige sera en train de se consolider.

Voici, dosés après chromatographie sur colonne (comparativement silice et résine pour atteindre par une méthode ce qu'on ne peut atteindre par l'autre) les acides organiques de la partie aérienne des jeunes plantules de Blé au moment où le coléoptile s'est développé, au moment où la première feuille s'est étalée, au moment où la deuxième feuille s'est étalée.

La partie souterraine a pratiquement la même composition, sauf pour l'acide aconitique qui n'y apparaît qu'à l'état de traces.

Taux des acides organiques des tiges de Blé.
(% du total).

Stade.	Acide aconitique.	Acide malique.	Acide citrique.	Acide succinique.	Acide quinique.	Acide. malonique.
Coléoptile.....	9	46	35	4,5	+	0,6
1 ^{re} feuille.....	18	11	10	4	44	9
2 ^e feuille.....	28	32	25	2	5	3

Les quatre premiers acides de ce tableau ne posent pas beaucoup de problèmes car nous trouvons dans la plantule les mêmes acides que dans la graine en train de se vider et seul augmente, parallèlement à la chlorophylle, l'acide aconitique. Mais l'acide quinique apparaît, en petite quantité dans le grain et il envahit la plantule : le problème est posé de son métabolisme.

L'abondance d'acide quinique dans le Maïs ou le Blé qui mûrissent concorde avec le rôle d'intermédiaire qui lui est attribué dans l'anabolisme des corps aromatiques, phénylalanine, inosite, lignine, pigments, etc.; il se trouve vraisemblablement ici sur la voie du catabolisme, et sa dégradation donnerait de l'acide citrique et de l'acide malonique (⁴). Il est possible qu'au moment où commence la photosynthèse, un équipement enzymatique soudain plus puissant mobilise en les oxydant les éléments encore intacts du grain, entre autres les fragments phénoliques de ces pigments dont on a signalé l'influence sur la germination du Blé (⁵) et qui diffusent jusque dans l'eau ambiante (⁶).

Il se pourrait évidemment, que l'acide quinique provienne des premières synthèses de la jeune plantule : non utilisé d'abord, il serait métabolisé en acide malonique; mais ces deux acides apparaissent et disparaissent trop rapidement pour que cette hypothèse soit vraisemblable.

Dans le Lupin, où la jeune plantule n'a à sa disposition que les cotylédons qui se dégagent de leurs téguments dès le début de la germination, le métabolisme est assez différent : le cotylédon, moins riche en substances aromatiques, prend une part beaucoup plus active à la croissance.

Avant la germination, l'acide citrique représente la presque totalité des acides organiques du Lupin, soit les 19/20^e, mais cette suprématie diminue au cours de la germination pendant laquelle s'installe le cycle citrique : l'acide aconitique n'apparaît pas, mais l'acide fumarique, l'acide succinique et surtout l'acide malique augmentent. L'acide citrique finit par ne représenter que la moitié des acides organiques, tandis que dans la plantule il est presque toujours moins abondant que l'acide malique. L'acide quinique n'apparaît guère qu'à l'état de traces. Cette apparition se situe après l'étalement des cotylédons, pendant le développement de la première et de la deuxième feuille. A ce moment, l'acide malonique,

pratiquement absent jusqu'alors, devient très abondant, non seulement dans les cotylédons, mais dans la racine et la tigelle. Il diminue ensuite, tandis que se développent les feuilles suivantes et qu'augmente nettement le taux des acides aminés aromatiques (phénylalanine et tyrosine).

Voici la proportion des acides organiques dans les cotylédons au moment des semailles et lorsque commence à se développer la deuxième feuille.

	Acide malique.	Acide citrique.	Acide succinique.	Acide fumarique.	Acide quinique.	Acide malonique.
Avant germination...	2	93	0,8	0,5	+	+
2 ^e feuille.....	24	58	2	0,8	1	10,5

Ces analyses sur deux plantes très différentes soulignent l'importance dans le métabolisme de l'acide quinique. Avec l'acide malonique, ils seraient sur la voie du métabolisme et d'autant plus abondants que les réserves où puise la plantule sont plus riches en composés aromatiques. Il est à noter que ces réserves sont utilisées seulement pendant quelques jours si la plante est bien approvisionnée par ailleurs, en azote en particulier. Si l'approvisionnement extérieur manque, la plantule utilise plus à fond la substance du grain dont le poids diminue; si l'approvisionnement abonde, ce qui reste du grain est nettement plus lourd, mais l'acide quinique et l'acide malonique sont beaucoup moins abondants dans la plantule. L'acide quinique représenterait donc un terme de passage d'une alimentation de misère que la plantule n'utilise d'abord pas et qu'elle abandonne sitôt qu'elle en a les moyens.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(¹) J. CARLES, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, n° 9, 1957, p. 1177-1182.

(²) K. TÄUFEL et B. POHLOUDEK-FABINI, *Biochem. Z.*, 326, 1955, p. 317-321.

(³) *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, 12, n° 2, 1959, p. 665-666.

(⁴) A. C. HULME et W. ARTHINGTON, *J. exp. Bot.*, 4, 1953, p. 129-135.

(⁵) T. MIYAMOTO et E. H. EVERSON, *Agron. J. U. S. A.*, 50, 1958, p. 733-734.

(⁶) H. BÖRNER, *Flora Dtsch.*, 145, 1958, p. 479-496.

(Laboratoire de Physiologie végétale
de l'Institut Catholique de Toulouse.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Vitesses de transport du ^{32}P par le bois et par le liber chez Pelargonium*. Note de M. MICHEL PENOT, présentée par M. Raoul Combes.

Les déplacements de ^{32}P ont permis de définir, en circulation libérienne, la rapidité du transport phosphoré, comprise entre une vitesse maximale de 102 cm/h et une vitesse minimale de 35 cm/h. Dans le transport ligneux, cette valeur se situe dans l'intervalle compris entre 280 et 125 cm/h.

Des données sur les vitesses de circulation de substances minérales ont été fournies, tant en ce qui concerne la vitesse ascensionnelle ⁽¹⁾ que la vitesse de redistribution ⁽²⁾. D'un autre côté, nous avons montré les différentes éventualités du transport des phosphates par le bois ou par le liber, en liaison étroite avec les conditions transpiratoires et l'état hydrique de la plante ⁽³⁾.

Précisons qu'en parlant de vitesses il y a lieu d'en distinguer deux :

1^o Nous appelons *vitesse de circulation maximale* Ω celle qui correspond à la plus grande rapidité du transport d'une substance minérale. C'est celle qu'on veut établir par la détection des premiers atomes marqués de ^{32}P . En réalité, il s'agit là du résultat du transport de quelques particules, qui peut s'établir localement et se limiter comme c'est bien souvent le cas à quelques éléments conducteurs.

2^o La vitesse correspondant au transfert d'un point à un autre de quantités notables et équivalentes de diverses substances minérales est celle qui nous paraît avoir le plus de signification, et nous la désignons comme étant la *vitesse moyenne* V . Cette valeur V peut être obtenue par la mesure du déplacement de quantités égales entre deux niveaux successifs.

MATÉRIEL ET MÉTHODES. — Des boutures de *Pelargonium* ont été utilisées et la solution marquée en radiophosphore est offerte, en circulation ascendante, à la partie inférieure des rameaux. En circulation descendante, l'apport en phosphore se fait par dépôt au niveau du limbe de la feuille réceptrice. La détection de la radioactivité se fait au compteur Geiger-Müller. La valeur de Ω est obtenue quand les premiers atomes radioactifs sont décelables en un point situé à la distance d , au-dessus ou au-dessous du niveau d'apport de la solution. L'établissement de la valeur V se fait en deux étapes à partir de deux repères S_1 et S_2 . Soit A l'activité moyenne de x échantillons, mesurée en S_1 , V se déduit du temps nécessaire pour que B , activité moyenne mesurée en S_2 , soit égale à A .

RÉSULTATS. — *a. Circulation ascendante libérienne*. — Les conditions requises pour la mise en évidence du transfert ascendant par le liber sont réalisées en plaçant le matériel en atmosphère saturée.

La mesure de Ω a été réalisée en établissant après 15 mn la limite de l'extension du phosphore. Les valeurs de Ω obtenues sont les suivantes : 110, 80, 100, 100 et 80 cm/h. La valeur moyenne de Ω est de 94 cm/h.

D'autre part, nous avons suivi l'augmentation de l'activité en un point S situé à 24 cm. de la source. Cette méthode nous permet d'extrapoler graphiquement et d'obtenir le temps minimum pour que le phosphore soit en S. La valeur de Ω dans ces conditions est de 102 cm/h.

Pour obtenir la valeur de V, nous avons relevé en S_1 l'activité après 20 mn puis, par mesures successives, l'activité en S_2 distant de 10 cm de S_1 telle que les activités moyennes soient égales, compte tenu de la déviation standard.

S_1 : 198, 222, 147, 191, 111, 276, 327, 303, ..., 221 m;

S_2 : 114, 290, 261, 206, 83, 166, 314, 262, ..., 212 m.

Le temps étant de 10 mn pour que les activités en S_1 et S_2 soient confondues, la valeur de V est de 60 cm/h.

b. Circulation descendante libérienne. — Ici encore le transport libérien est facilité par des conditions de saturation.

Comme précédemment nous avons mesuré le déplacement maximal phosphoré à partir de la feuille réceptrice après 30 mn. Les valeurs de Ω relevées sont les suivantes : 100, 70, 100, 90, 80, 110, 70, 110, 100, 110 et 90 cm/h. La valeur moyenne de Ω est de 93 cm/h.

Pour la mesure de V nous avons analysé successivement deux niveaux S_1 et S_2 distants de 10 cm. Pour obtenir en S_2 la même activité qu'en S_1 , le temps requis est de 17 mn d'où l'on peut tirer que la vitesse V est égale à 35 cm/h.

c. Circulation ascendante ligneuse. — La circulation ligneuse est parfaitement établie lorsque les plantes sont placées dans des conditions de transpiration active.

La vitesse maximale a été établie en mesurant après 10 mn la limite du déplacement maximum du radiophosphore. Les valeurs obtenues en centimètres sont les suivantes : 50, 50, 47, 40, 47 et 46. La valeur horaire de Ω est donc de 280 cm.

D'un autre côté, nous avons déduit Ω en suivant l'augmentation de l'activité en un point situé à 30 cm de la source, et le temps minimal exigé pour la détection des premiers atomes marqués étant de 8 mn nous avons une valeur de Ω de 225 cm/h.

Comme précédemment, nous avons établi V par la mesure des activités sensiblement équivalentes à deux niveaux distincts S_1 et S_2 distants de 18 cm.

S_1 : 147, 250, 226, 293, 217, 358, ..., 248 m;

S_2 : 161, 223, 242, 265, 215, 378, ..., 247 m.

On peut donc déduire des résultats ci-dessus une valeur de la vitesse moyenne de 135 cm/h. Des mesures répétées dans les mêmes conditions nous ont fourni une valeur de 109 cm/h.

D'un autre côté, nous avons cherché à établir V d'une façon légèrement différente en mesurant, après 10 mn, la distance S_1 - S_2 telle que l'activité en S_2 soit exactement la même qu'en S_1 .

Les valeurs obtenues pour V sont : 126, 62, 72, 120, 132, 160, 72, 180, 150, 180 et 120 cm auxquelles correspond une valeur moyenne de V égale à 125 cm/h.

La similitude des résultats permet donc de s'en tenir à une seule méthode de mesure comme nous l'avons fait pour les vitesses de circulation libérienne.

Nous avons montré l'intérêt de distinguer, tant en circulation libérienne qu'en circulation ligneuse, la vitesse maximale de la vitesse moyenne du transport d'une substance minérale, la vitesse physiologique légitime devant se situer entre ces deux grandeurs.

(¹) ARNON et coll., *Amer. J. Bot.*, 27, 1940, p. 791.

(²) O. BIDDULPH et coll., *Plant Phys.*, 32, 1957, p. 608-619.

(³) M. PENOT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1847.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations de la teneur en acides gras et en matières insaponifiables de l'huile de Lemanea nodosa (Kütz), Rhodophycée d'eau douce, au cours de la croissance des appareils reproducteurs. Premiers essais de caractérisation de ces substances.*
Note de M^{me} MARIE-HÉLÈNE LAUR, présentée par M. Raoul Combes.

La présence d'acides gras insaturés, révélée déjà par les méthodes histochimiques classiques, est ici précisée quant à ses variations par la méthode d'analyse spectrophotométrique en ultraviolet. Les substances insaponifiables sont riches en stérols, caractérisés qualitativement.

L'existence de lipides chez *Lemanea nodosa* (Kütz) a déjà été mise en évidence : par l'extraction benzénique d'une huile ⁽¹⁾ et par la localisation histochimique d'acides insaturés ⁽²⁾ détectés en particulier au niveau des gonimoblastes en voie de maturation. Afin de mieux connaître les corps entrant dans le métabolisme lipidique de cette Nemalionale, nous lui avons appliqué la méthode d'extraction, déjà ancienne, de Kumagawa et Suto, étudiée successivement par Lemeland, Belin ⁽³⁾, Quetel ⁽⁴⁾ et reprise plus récemment par Milner ⁽⁵⁾, étudiant les acides gras des Chlorelles.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux ci-après. Ils permettent les constatations suivantes :

1° La fixation par l'éthanol à 96° du matériel frais, à condition toutefois que le volume d'alcool employé soit assez considérable, entraîne la majeure partie des acides gras, lesquels apparaissent plus fortement insaturés que ceux qu'on pourrait obtenir par épuisements alcooliques successifs d'un matériel fixé dans une quantité d'alcool minimale.

2° La fixation et l'extraction par l'éthanol à 96° fournissent des quantités de lipides nettement supérieures à celles obtenues, soit par extraction benzénique du matériel séché à l'air et à 50°, soit par extraction alcoolique de ce même matériel.

3° La quantité de lumière reçue exerce une nette influence sur la croissance des algues, principalement des cellules gonimoblastiques formées dès avril, devenues carposporocystes et alors bourrées de réserves en juillet, époque de l'émiettement des thalles.

4° La valeur obtenue pour l'indice d'iode est sujette à de grandes variations, selon les conditions dans lesquelles les lipides ont été préalablement traités. Cette mesure, devant permettre la caractérisation des acides gras, indique, pour les valeurs les plus élevées, la présence de molécules fortement insaturées. Parallèlement — en conservant sous vide les acides gras obtenus après saponification et évaporation des solutions pétroléiques — on remarque que verts au début, ils se décolorent, augmentent de poids, et présentent une chute de l'indice d'iode, de 188 à 81 pour des acides gras extraits au mois de mars. Pareille transformation se produit même à

l'abri de la lumière et à une température inférieure à 10° C. De plus, ils deviennent de moins en moins solubles dans l'éther de pétrole. Ces faits, maintes fois constatés, nous ont amenée à essayer de caractériser ces acides gras par voie de chromatographie sur papier et par spectrophotométrie en ultraviolet (⁶).

TABLEAU I.

Date.	Lieu.	Traitement.	Poids		Acides gras (g)			Insaponifiable (g).	
			frais (g).	sec (g).	% frais.	% sec.	I. iode.	% frais.	% sec.
13 avril 1950	Peu éclairé	Séchés à l'air à 50°	100	12,225	0,104	0,850	73,73	0,038	0,310
	Peu éclairé	Fixés éthanol 96°	100	12,225	0,331	2,707	127	0,042	0,343
14 avril 1950	Très éclairé	Fixés éthanol 96°	18,9	-	0,508	-	188,2	0,127	-
	Peu éclairé	Séchés à l'air à 50°	100	22,211	-	-	-	-	-
5 juillet 1950	Peu éclairé	Fixés éthanol 96°	14,6	3,242	0,958	4,311	87,73	0,143	0,643
	Très éclairé	Séchés à l'air à 50°	100	25,140	0,519	2,065	57,9	0,051	0,203
9 juillet 1950	Très éclairé	Fixés éthanol 96°	24,5	6,159	0,833	3,315	133,5	0,122	0,485

TABLEAU II.

Date.	Lieu.	Traitement.	Poids frais (g).	Analyse de	Acides gras.		Insa- ponifiable.
					% frais.	I. iode.	
30 mars 1951	Très éclairé	Fixés éthanol 96°	150	Liqueur fixation	0,220	134,8	0,026
				» extraction	0,011	76,9	0,008
21 juillet 1951	Très éclairé	Fixés éthanol 96°	450	Liqueur fixation (*)	0,120	133,5	0,032
				» extraction	0,348	88,08	0,025

TABLEAU III.

Date.	Traitement.	Poids sec (g).	Lipides totaux (g).	
			% sec.	Indice d'iode.
4 avril 1949.....	Séchés à l'air et à 50°, extraits au benzène	92	0,183	68
10 juillet 1949.....	Id.	70	1,410	-
	Id.	39	1,6	57,2

Une première analyse spectrophotométrique, après isomérisation alcaline, a indiqué la présence, dans un extrait lipidique total, d'au moins 10 % d'acides à quatre doubles liaisons et 2 % d'acides à cinq doubles liaisons.

Ce premier résultat permet de comprendre la très facile oxydation des acides gras de *Lemanea nodosa* et leur difficile séparation par chroma-

tographie sur papier. Le chimisme de cette Rhodophycée d'eau douce se rapproche ainsi de celui des *Rhodymenia*, *Chondrus*, etc., analysés respectivement par Lovern ⁽⁷⁾ et Tsujimoto ⁽⁸⁾. Ces auteurs ont mis en évidence, les premiers, l'existence d'acides gras polyinsaturés chez les Rhodophycées, connus jusqu'alors seulement dans les huiles de poisson et découverts depuis dans les cholestérides et phospholipides animaux.

5° Les substances insaponifiables sont en quantités faibles et presque constantes. Elles présentent très nettement les réactions caractéristiques des stérols. On peut admettre, en toute hypothèse, que sont faibles et constants les stérides dans lesquels seraient engagés les acides gras polyéthyléniques, car les phospholipides semblent manquer chez *Lemanea nodosa* ⁽²⁾, ⁽⁹⁾.

Il reste à connaître la nature de ces acides gras et à déterminer dans quelles proportions ils se trouvent libres ou engagés dans des molécules complexes, celles-ci restant à caractériser avec précision.

(1) N. H. HENRY, *Rev. Gén. Bot.*, Paris, 1949.

(2) M. H. LAUR-HENRY, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2187.

(3) KUMAGAWA et SUTO, *B. Z.*, 8, 1908, p. 262 et 357; P. LEMELAND, *C. R. Soc. Chim. Biol.*, 87, 1922, p. 500; P. BELIN, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 8, 1926, p. 1081.

(4) R. QUETEL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 223.

(5) H. B. MILNER, *J. Biol. Chem.*, 176, 1948, p. 813.

(6) G. WOLFF et J. P. WOLF, *Méthodes d'analyses... des matières grasses*, Paris, Dunod, 1953; J. P. WOLF, *Annales de Falsification et des Fraudes*, n° 508, avril 1957, p. 149.

(7) J. A. LOVERN, *Biochem. J.*, 30, 1936, p. 387.

(8) TSUJIMOTO, *Chem. Umschau Fette, öle, etc.*, 32, 1926, p. 125 et 126.

(9) Résultats non publiés.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Isolement et caractérisation de l'acide chlorogénique des tissus d'Orobanche Hederæ Duby*. Note (*) de M. GUY PRIVAT, transmise par M. Louis Emberger.

L'acide chlorogénique est isolé à l'état cristallisé, pour la première fois à partir de tissus d'*Orobanche Hederæ* Duby, par un mode d'extraction inédit. Cet acide est à l'origine des processus de noircissement de l'Orobanche sous l'influence de polyphénoloxydases.

Lors d'une précédente étude sur le métabolisme glucidique de l'Orobanche du Lierre, nous avons observé sur nos chromatogrammes une tache présentant en lumière ultraviolette, une fluorescence bleue assez intense et verdissant aux vapeurs ammoniacales. De plus, cette tache se révélait par un certain nombre de réactions caractéristiques de composés polyphénoliques. Cela nous menait à penser que nous étions en présence de l'acide chlorogénique ou d'un composé voisin. L'existence de cet acide dans les tissus de certaines Orobanches (*O. Rapum* Thuill., *O. Epithymum* DC.) fut signalée en 1910 par Charaux⁽¹⁾, mais cet auteur se fondait, pour l'affirmer, sur les réactions colorées au chlorure ferrique de Gortier, qui ne sont cependant pas spécifiques de cet acide, caractérisant plutôt un ensemble de dérivés catéchiques.

Pour entreprendre l'isolement de ce composé, nous avons tout d'abord mis à profit la technique suivie par la plupart des auteurs et basée sur la précipitation de l'acide chlorogénique par les sels de plomb, mais les résultats ont été souvent décevants.

Après de nombreux essais, c'est l'extraction directe à l'acétate d'éthyle qui nous a permis d'isoler cet acide à l'état cristallisé : 50 g de tiges d'*Orobanche Hederæ* Duby, desséchées sous courant d'air chaud à une température inférieure à 50° C, sont pulvérisées et extraites dans un appareil de Soxhlet avec 250 ml d'acétate d'éthyle pendant 24 h. Par refroidissement, l'extrait acétylé jaune clair se trouble et laisse déposer une masse blanc jaunâtre. L'extrait évaporé donne un résidu cristallin légèrement brunâtre qui est repris par 50 ml d'eau bouillante et filtré. Sur le filtre demeure la substance résineuse brune. Le filtrat est alors refroidi à + 1° C. Les cristaux qui se forment sont essorés et repris quatre fois par l'eau bouillante et recristallisés à froid.

Après évaporation et dessiccation sous vide, on obtient 0,174 g de cristaux en fines aiguilles blanches, inodores, fondant instantanément au bloc de Maquenne à 208-209° C et caractéristiques de l'acide chlorogénique, depside de l'acide caféique et de l'acide quinique.

Ces cristaux sont solubles dans l'alcool, l'acétone et l'acétate d'éthyle, très peu solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Une solution alcoolique à 1 % de ces cristaux d'acide chlorogénique, chromatographiée sur papier Arches 302 dans le solvant de Partridge (butanol-acide acétique-eau : 4-1-5 vol), montre, après séchage, une tache unique de $R_f 0,73 \pm 0,2$. Cette tache bleu fluorescent en lumière ultraviolette devient jaune verdâtre sous l'action des vapeurs ammoniacales et présente un ensemble de réactions caractéristiques : le nitrate d'argent ammoniacal est réduit immédiatement à froid ; les solutions alcalines concentrées la colorent en jaune clair, virant après un certain temps au vert ; pulvérisée avec une solution de ferricyanure ferrique (réactif de Barton), elle présente une teinte bleu vif ; l'acide phosphomolybdique à 2 % devient bleu sombre après passage dans une atmosphère ammoniacale ; avec le réactif de Hœpfner (nitrite de sodium à 2 % en milieu acide), cette tache, colorée en jaune, vire au brun rougeâtre au contact d'alcalis concentrés.

Actuellement cet acide a été isolé à l'état cristallisé d'une douzaine d'espèces seulement, bien que sa présence ait été reconnue par chromatographie dans près de 50 espèces appartenant à 36 genres, toutes Angiospermes. Il constituerait un intermédiaire important dans la synthèse des composés flavoniques et anthocyaniques.

Nos expériences indiquent qu'il y a une relation étroite entre l'existence de cet acide à l'état libre dans l'Orobanche et les processus de noircissement qui se produisent au contact de l'air en sectionnant un fragment de cette plante ou pendant sa dessiccation.

Une solution alcoolique de teinture de gaïac, fraîchement préparée, colore d'une façon intense la zone corticale de la tige, ainsi que la zone médullaire de la partie basale de cette espèce, indiquant ainsi la présence d'une quantité importante d'oxydases dans ces tissus.

Si l'on mélange un broyat cellulaire frais, ou même desséché, de ce parasite, à une solution incolore d'acide chlorogénique, cette solution devient jaune, puis en quelques heures, prend une teinte brun foncé.

Le noircissement de l'Orobanche semble donc bien résulter de l'oxydation de ce polyphénol qui se trouve à l'état libre dans ses tissus.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) C. CHARAUX, *J. Pharm. Chem.*, 2, 1910, p. 292.

EMBRYOLOGIE. — *Sur la protection exercée par certains gaz et la sensibilisation exercée par l'oxygène sur la radiosensibilité des ébauches embryonnaires.* Note (*) de M. JEAN-MICHEL KIRRMANN, présentée par M. Robert Courrier.

L'azote et le gaz carbonique protègent l'embryon de Poulet contre l'effet tératogène des irradiations localisées. L'oxygène, au contraire, sensibilise l'embryon à ce même effet.

Nous avons montré dans une Note antérieure ⁽¹⁾ que l'hydrogène gazeux était capable de protéger le prosencéphale et les ébauches oculaires d'un embryon de Poulet contre l'effet tératogène d'une irradiation localisée. Afin de savoir si l'hydrogène a une action spécifique ou s'il s'agit d'un effet d'anoxie, nous avons entrepris deux séries d'expériences selon la même méthode, mais en utilisant d'autres gaz.

Des œufs de 48 h d'incubation sont ouverts face à l'embryon et placés dans une enceinte de verre refermée par un couvercle de matière plastique transparente. On fait ensuite passer un courant gazeux jusqu'à ce qu'il soit passé environ 20 fois le volume du récipient. Les œufs sont alors remis en incubation et l'on pratique 4 h après, une irradiation localisée au prosencéphale, au bourgeon frontal et aux ébauches oculaires de l'embryon. Cette intervention détermine la cyclocéphalie et l'anophtalmie ⁽²⁾. Le faisceau de rayons X, émis par un tube Picker à anode de tungstène sous 60 kV et 15 mA, est canalisé par un cylindre de plomb de 3 mm de diamètre intérieur. Les ébauches visées sont encadrées d'écrans protecteurs.

1. *Action radioprotectrice de l'azote et de l'anhydride carbonique.* — La dose de rayons X (7 mn d'irradiation) est choisie de façon qu'on obtienne environ 100 % de cyclocéphales chez les témoins. Nous avons laissé les œufs en atmosphère d'azote pendant 4 h avant l'irradiation; par contre, en atmosphère de CO₂, nous n'avons pu les laisser qu'une heure, un séjour plus long provoquant une mortalité considérable. Les œufs sont remis à l'air immédiatement après l'irradiation.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	Dans l'air.	Dans l'azote.	Dans le CO ₂ .
Cyclocéphales.....	46	6	5
Non cyclocéphales.....	4	23	12
Total	50	29	17

On voit que la proportion de cyclocéphales, de 92 % chez les témoins, tombe à 30 % en atmosphère de CO₂ et à 21 % en atmosphère d'azote. Rappelons que cette proportion était de 7 % en atmosphère d'hydrogène. Ces résultats sont tous hautement significatifs ($p < 0,01$). C'est donc bien l'anoxie qui semble responsable de la protection exercée par ces gaz contre

l'effet tératogène des rayons X. On note cependant que l'azote, et surtout le CO_2 , sont moins actifs que l'hydrogène; toutefois, la différence n'est pas significative ($p = 0,05$ entre le CO_2 et l'hydrogène). Il est probable que le CO_2 donne de moins bons résultats pour la seule raison qu'on n'a pu y laisser les œufs qu'une heure, au lieu de 4 pour l'azote.

2. *Action radiosensibilisatrice de l'oxygène.* — Nous nous sommes demandés si l'oxygène, à l'inverse des gaz précédents, n'aurait pas une action sensibilisatrice.

On utilise toujours la même méthode, avec des doses de rayons X plus faibles (5 et 4 mn d'irradiation), choisies de façon qu'on obtienne environ 50 % de cyclocéphales chez les témoins. On opère en atmosphère d'oxygène pur.

Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

— Pour une irradiation de 5 mn :

	Dans l'air.	Dans l'oxygène.
Cyclocéphales.....	11	24
Non cyclocéphales.....	10	4
Total.....	21	28

— Pour une irradiation de 4 mn :

	Dans l'air.	Dans l'oxygène.
Cyclocéphales.....	18	21
Non cyclocéphales.....	23	8
Total.....	41	29

On voit que, dans les deux cas, la proportion de cyclocéphales passe d'environ 50 % dans l'air, à environ 80 % dans l'oxygène ($p < 0,05$). Il y a une sensibilisation nette de la région irradiée, sous l'influence de l'oxygène gazeux; il semble donc bien que l'hyperoxie sensibilise l'embryon à l'action tératogène des rayons X.

3. *Conclusion.* — Comme l'ont montré, entre autres, Thoday et Read ⁽³⁾ sur les aberrations chromosomiques de *Vicia faba* et Trowell ⁽⁴⁾ sur les nodules lymphatiques du Rat, nous trouvons également une augmentation de la radiosensibilité, lorsque la proportion d'oxygène dans l'atmosphère respirée augmente de 0 à 21 % d'une part, de 21 à 100 % d'autre part. Cet accroissement de radiosensibilité serait dû à une augmentation de la concentration d'oxygène dans la cellule, ce qui favoriserait la formation de radicaux oxydants sous l'influence des rayons X.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) J. M. KIRRMANN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2413.

(2) ÉT. WOLFF, *Arch. Anat. Hist. Embryol.*, 18, 1934, p. 145-168.

(3) J. M. THODAY et J. READ, *Nature*, 160, 1947, p. 608.

(4) O. A. TROWELL, *Brit. J. radiol.*, 26, 1953, p. 302.

PHYSIOLOGIE. — *Action de la thyroxine activée par la coenzyme A sur la glycolyse des coupes de foie en milieu Tyrode*. Note (*) de M^{lles} ÉLIANE LE BRETON, ARLETTE JACOB, M. LE VAN HUNG et M^{lle} TERESA REMOLINA, présentée par M. Robert Courrier.

Dans ce travail, on montre que la thyroxine en présence de CoA augmente, sans temps de latence, la production anaérobique ou aérobie de l'acide lactique par les coupes de foie *in vitro*. Cette augmentation est en moyenne de 133 % sous azote et atteint 387 % sous oxygène.

En 1956, E. Le Breton et Le Van Hung ⁽¹⁾ montraient que des coupes de rein (Rat) peuvent activer *in vitro* la thyroxine en présence de coenzyme A (CoA), il y a alors augmentation de la consommation d'oxygène par ce tissu sans temps de latence. Cette observation a été étendue au foie de pigeon ⁽²⁾, au foie, cerveau et muscle cardiaque du rat ⁽³⁾.

Dès 1957, nous avons entrepris une série de recherches concernant l'action du mélange thyroxine + CoA sur la glycolyse du tissu hépatique en milieu tyrode et en milieu complet type Le Page. Nous avons tenté de dégager le mode d'action de l'hormone activée.

Nous ne donnons ici que les résultats concernant les effets de la thyroxine + CoA sur la glycolyse en milieu Tyrode.

Rappelons que dès 1952, M. S. Goldstein ⁽⁴⁾ observait que des rats ayant ingéré un régime contenant 2 % de poudre de thyroïde, présentaient *in vitro* une augmentation de la glycolyse de 45 % pour le diaphragme et 32 % pour les coupes de glandes salivaires.

Techniques. — Les mesures sont faites sur des coupes de foie de 0,3 à 0,4 mm d'épaisseur, provenant de rats souche Commentry, adultes, mâles, soumis à un jeûne de 16 h avant la mort.

On évalue directement la glycolyse en dosant par la méthode de S. B. Barker et Summerson ⁽⁵⁾ l'acide lactique formé en 20 mn, soit en aérobie (95 % O₂, 5 % CO₂), soit en anaérobie (95 % N₂, 5 % CO₂), à 37°, dans l'appareil Warburg. On obtient ainsi le Q_L^a et le Q_Lⁿ. Dans les expériences aérobies, on mesure simultanément l'oxygène consommé par le tissu (Q_O).

Les fioles de Warburg contiennent :

— le Tyrode, 0,033 M glucose et la coupe dans le compartiment principal;

— 0,2 ml KOH 20 % dans le compartiment central;

— 30 µg thyroxine et 50 µg CoA en solution, dans le bras latéral le volume total est de 3,2 ml.

Résultats. — Les deux tableaux suivants résument l'ensemble des expériences. Les respirations (Q_O) sont exprimées en microlitres d'oxygène par milligramme de poids sec par 20 mn. Les glycolyses (Q_L^a et Q_Lⁿ) sont exprimées en microgrammes d'acide lactique par milligramme de poids sec par 20 mn.

TABLEAU I.

Influence de la thyroxine activée sur la glycolyse anaérobie.

Expériences n°.	Milieu Tyrode.	Milieu Tyrode + thyroxine + Co A.	
		Valeur absolue.	Augmentation %.
1.....	1,25	3,27	61
2.....	0,77	1,40	84
3.....	1,60	3,17	98
4.....	0,87	2,05	135
5.....	1,08	3,10	187
Moyenne.....	1,11	2,59	+133

TABLEAU II.

Influence de la thyroxine activée sur la glycolyse aérobie et la respiration.

Expériences N°.	Milieu Tyrode.		Milieu Tyrode + thyroxine + Co A.			
	QO ₂ .	Q _L ^{O₂} .	QO ₂ .		Q _L ^{O₂} .	
			val. abs.	p. 100.	val. abs.	p. 100.
1.....	1,92	0,98	3,34	73	2,83	188
2.....	2,23	0,69	3,92	75	3,23	368
3.....	2,81	0,47	4,81	71	3,30	602
4.....	2,17	0,53	3,46	59	3,87	630
5.....	2,45	0,49	3,93	60	2,92	495
6.....	2,67	1,12	4,40	64	3,52	214
7.....	2,57	1,08	5,68	121	4,45	312
8.....	2,38	1,13	5,17	117	4,27	277
9.....	2,60	0,50	4,77	83	2,34	368
10.....	3,51	0,78	5,12	45	3,45	342
11.....	3,14	0,57	4,81	53	2,83	396
12.....	3,14	0,80	3,34	6	2,23	178
13.....	2,49	0,47	3,91	57	3,80	666
Moyenne.....	2,62	0,73	4,35	+68	3,27	+387

val. abs., valeur absolue; p. 100, augmentation p. 100.

L'observation de ces tableaux nous montre que la thyroxine en présence de CoA augmente la respiration de 68 % en moyenne, et beaucoup plus la glycolyse aussi bien sous azote que sous oxygène. Tandis que l'augmentation moyenne est de 133 % sous azote, elle atteint 387 % sous oxygène; l'effet est donc trois fois plus important en aérobiose qu'en anaérobiose. Nous supposons que la vitesse de l'activation de la thyroxine par la coenzyme A est plus faible en l'absence d'oxygène.

Dans une prochaine publication, nous rapporterons les résultats observés dans le milieu complet Le Page où les conditions réalisées sont optimales. Ce milieu nous a permis d'approcher le mécanisme selon lequel la thyroxine activée par CoA augmente la glycolyse aussi bien que la respiration.

Conclusions. — Le système glycolytique, localisé en majeure partie dans la phase cytoplasmique de la cellule hépatique, est activé par le mélange tyroxine + CoA lorsqu'on mesure son activité dans le milieu Tyrode.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(¹) E. LE BRETON et LE VAN HUNG, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1357.

(²) LE VAN HUNG, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 27 juin 1959.

(³) LE VAN HUNG, *C. R. Soc. de Biol.*, séance du 4 juillet 1959.

(⁴) M. S. GOLDSTEIN, *J. Biol. chem.*, 199, 1952, p. 923.

(⁵) S. B. BARKER et W. H. SUMMERSON, *J. Biol. Chem.*, 138, 1941, p. 535.

(Centre de Recherches de Biochimie
et Physiologie cellulaires du C. N. R. S., Villejuif.)

PHYSIOLOGIE. — *Captation de la 5-hydroxytryptamine par le sérum humain normal. Absence de cette captation chez les sujets allergiques.*
 Note (*) de M. JEAN-LOUIS PARROT et M^{me} NATHALIE FLAVIAN, présentée par M. Léon Binet.

La sérum humain normal capte *in vitro* la 5-hydroxytryptamine; les sérums des sujets allergiques qui ont été étudiés se sont montrés dépourvus de cette propriété.

Il a été précédemment constaté que le sérum humain normal capte *in vitro* l'histamine, alors que le sérum d'un sujet allergique en est incapable ⁽¹⁾.

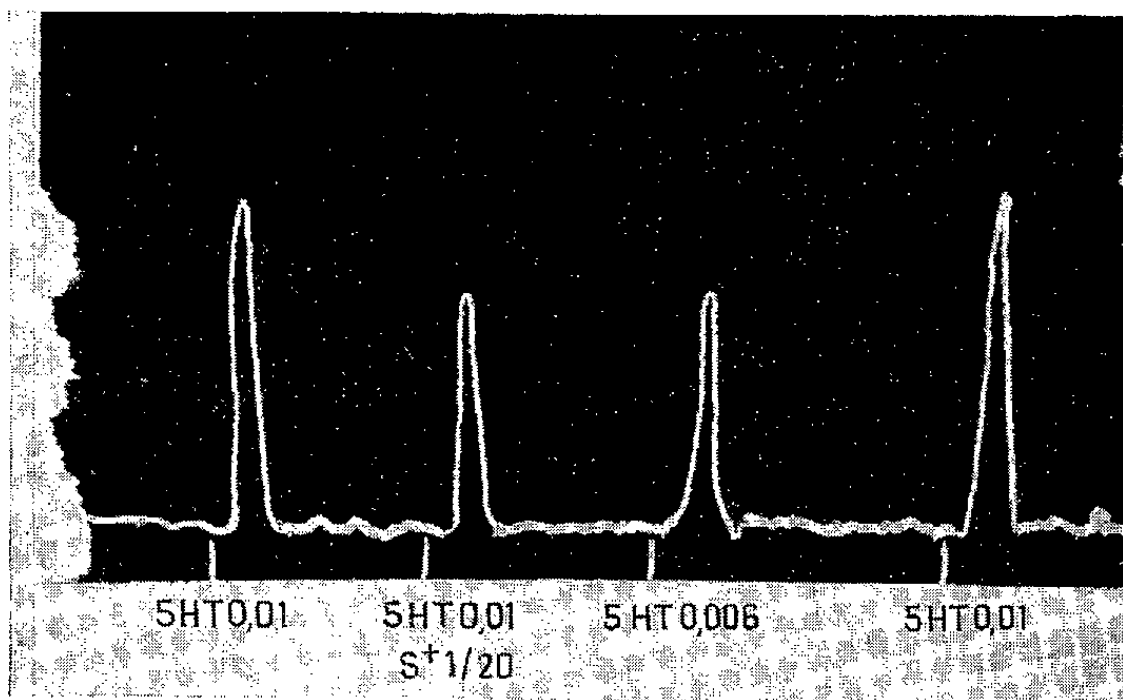


Fig. 1. — Captation de la 5-hydroxytryptamine évaluée par la technique pharmacologique (côlon terminal de Rat).

Les quantités de 5-hydroxytryptamine indiquées sur le tracé sont en microgrammes (volume du bain, 10 ml).

La deuxième contraction est déterminée par un mélange contenant la 5-hydroxytryptamine et le sérum humain normal.

Chaque essai est fait sous un volume de 0,5 ml.

L'objet de cette Note est de montrer que le sérum humain normal capte également la 5-hydroxytryptamine et que le sérum des sujets allergiques est dépourvu de cette propriété.

TECHNIQUES. — 1. *Technique pharmacologique.* — Nous procédons d'abord à une dialyse afin d'éliminer les substances capables d'agir sur le test pharmacologique choisi : 1 ml de sérum est placé dans un sac de cellophane et celui-ci plonge dans un bain de 150 ml d'une solution de ClNa à 9 ‰; ce bain est renouvelé trois fois pendant 24 h. Puis le pouvoir histaminopexique du sérum dilué à 5 % est évalué par la méthode habituelle et il est exprimé selon les conventions précédemment définies ⁽²⁾. Nous avons également utilisé la fraction protidique du sérum obtenu

par dilution au 1/15^e à pH 5,2, et redissolution du précipité à neutralité. C'est en effet cette fraction qui capte l'histamine (³).

L'activité de l'histamine est évaluée sur iléon terminal de Cobaye, l'organe baignant dans du liquide de Tyrode (⁴).

Pour doser la 5-hydroxytryptamine nous utilisons le côlon atropinisé de Rat (⁵) et (⁶) baignant dans le liquide de Gaddum (⁷) et (⁸).

Nous comparons les activités pharmacologiques de deux solutions préparées dans le liquide de Gaddum : l'une contient la 5-hydroxytryptamine (⁹) à la concentration de 2.10^{-7} , l'autre contient en outre du sérum humain à la concentration de 5 %. Lorsque la contraction se trouve diminuée en présence de sérum humain, nous essayons des doses plus faibles de 5-hydroxytryptamine seule, de manière à obtenir la même amplitude de contraction. Nous exprimons la diminution d'activité en évaluant la seconde dose en pourcentage de la première.

2. *Technique de l'équilibre de dialyse.* — A l'intérieur et à l'extérieur d'un sac de cellophane se trouve une solution de 5-hydroxytryptamine à la même concentration (50 μ g/ml dans une solution de ClNa à 9 ‰). Le compartiment intérieur, de 7,5 ml, contient en outre, soit 2,5 ml de sérum humain total, soit les protéines obtenues par dilution acide de 2,5 ml de sérum. Le compartiment extérieur est de 7,5 ml. La dialyse dure 24 h et les concentrations de 5-hydroxytryptamine dans chaque compartiment sont alors évaluées par la technique biologique.

TABLEAU I.

*Captation de la 5-HT évaluée
par la technique pharmacologique
sur six sujets normaux.*

- a. Sérums totaux;
b. Fraction obtenue par dilution acide.

	Pourcentage	
	d'H fixée.	de 5-HT fixée.
a.....	40	35
	40	40
	30	30
	30	30
	20	40
	20	20
b.....	40	40
	30	35

TABLEAU II.

Captation de la 5-HT sur :

- a. quatre sérums humains normaux,
b. trois sérums de malades allergiques.

	Pourcentage		Déplacement de la 5-HT au terme de l'équilibre de dialyse (*).
	d'H fixée. Technique pharmacologique.	de 5-HT fixée. Technique pharmacologique.	
a.....	30	30	50
	20	25	43
	30	30	50
	35	30	66
b.....	0	0	5
	0	0	—
	0	0	10

(*) Les chiffres indiquent l'augmentation de la concentration de la 5-hydroxytryptamine à l'intérieur, cette augmentation étant exprimée en pourcentage de la concentration trouvée à l'extérieur.

$$\left(\frac{I}{E} - 1 \right) \times 100. \quad \left. \begin{array}{l} I, \text{ concentration à l'intérieur} \\ E, \text{ } \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad \text{l'extérieur} \end{array} \right\} \text{ à l'état d'équilibre final.}$$

RÉSULTATS. — L'ensemble des résultats obtenus avec le sérum humain normal est présenté dans le tableau I. On voit (*fig. 1*) que ce sérum est capable par sa présence de diminuer l'action pharmacologique de la 5-hydroxytryptamine.

D'autre part, l'équilibre de dialyse montre que, lorsqu'on utilise du sérum humain normal, il y a un déplacement de la substance active vers les molécules non diffusibles du sérum (*voir* tableau II, 3^e colonne).

Au contraire les sérums humains provenant de sujets allergiques se sont montrés dépourvus de ces deux actions (tableau II *b*). Il s'agit de malades atteints d'asthme, d'œdème de Quincke ou d'urticaire.

Un simple équilibre ionique de type Donnan n'intervient pas dans ce phénomène : lorsque les protéides sériques qui se trouvent dans l'un des compartiments du dialyseur appartiennent à un sujet allergique, aucun déplacement appréciable de 5-hydroxytryptamine n'a lieu à travers la membrane (tableau II *b*, dernière colonne).

Enfin la captation de la 5-hydroxytryptamine ou son absence va de pair avec la présence ou l'absence de pouvoir histaminopexique sur les 15 sérums humain qui ont été étudiés.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) J.-L. PARROT, D. A. URQUIA et CL. LABORDE, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1045; J.-L. PARROT et CL. LABORDE, *Presse médicale*, 61, n° 63, 1953, p. 1267-1269.

(2) CL. LABORDE, J.-L. PARROT et D. A. URQUIA, *Presse médicale*, 61, n° 57, 1953, p. 1151-1152.

(3) CL. LABORDE, J.-L. PARROT et G. SANDOR, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 369.

(4) Composition du liquide de Tyrode (g/l de solution) : ClNa, 8; ClK, 0,2; Cl₂Ca anhydre, 0,2; Cl₂Mg, 0,1; CO₃HNa, 1. Nous avons employé de l'eau récemment bidistillée.

(5) W. FELDBERG et C. C. TOH, *J. Physiol.*, London, 119, 1953, p. 352.

(6) D. QUIVY, *Rev. Fr. d'études clin. biol.*, 3, n° 3, 1958, p. 289-292.

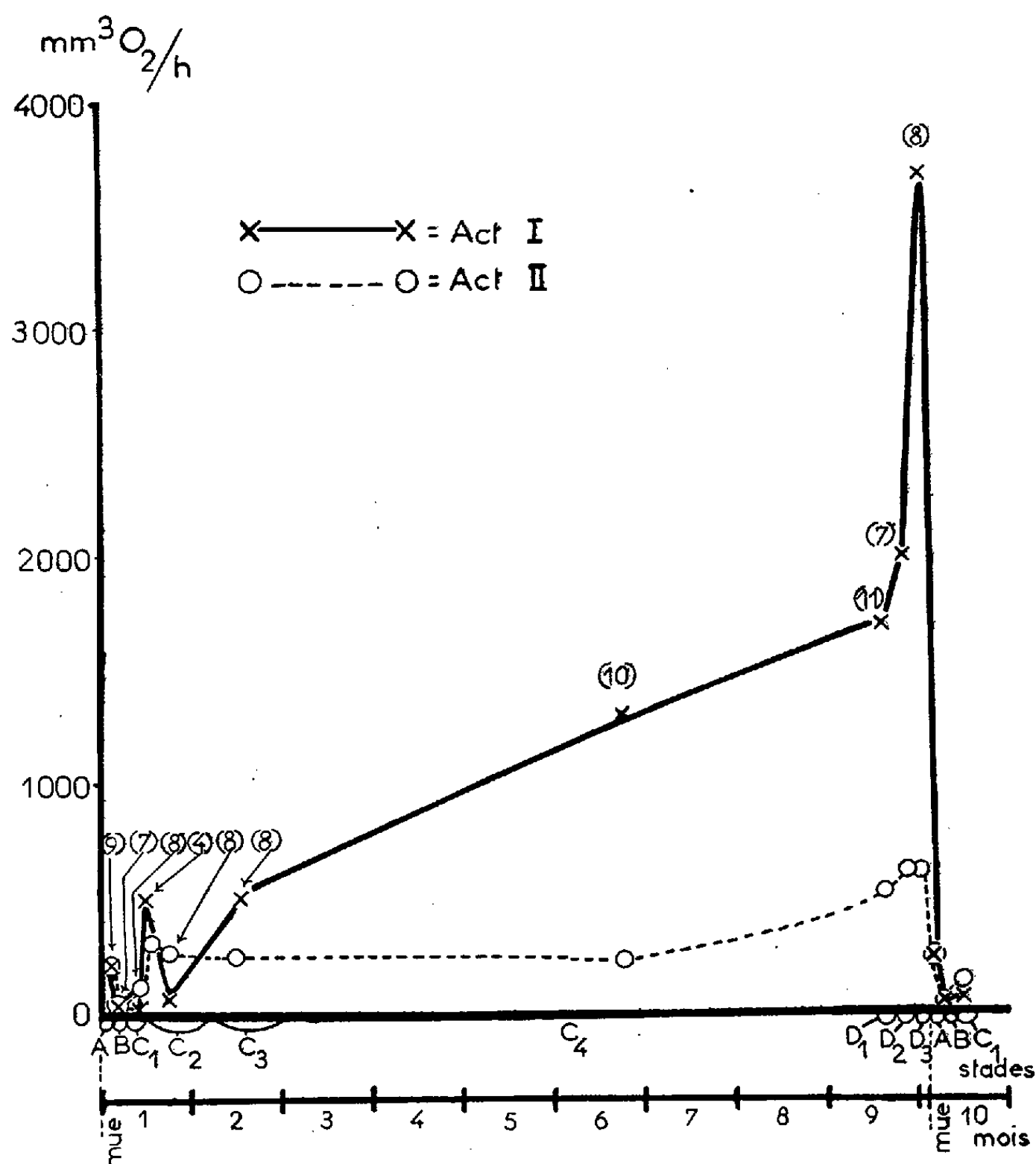
(7) Composition du liquide de Gaddum (g/l de solution) : ClNa, 9; ClK, 0,4; Cl₂Ca anhydre, 0,03; glucose, 1; CO₃HNa, 0,15; sulfate d'atropine, 22 µg. Nous avons employé de l'eau récemment bidistillée.

(8) J. H. GADDUM, W. S. PEART et M. VOGT, *J. Physiol.*, London, 108, n° 4, 1949, p. 467-481.

(9) Nous avons employé un produit commercial contenant 10 mg de « sérotonine-crétinine-sulfate » par millilitre. C'est à ce produit qu'il convient de rapporter les données quantitatives attribuées dans ce texte simplement à la 5-hydroxytryptamine.

PHYSIOLOGIE. — *L'oxydation d'un diphénol par des extraits d'hépatopancréas de Maia squinado au cours du cycle d'intermue.* Note (*) de M. ÉMILE ZUCKERKANDL, transmise par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Abelous et Biarnès (¹), ont, les premiers, signalé l'existence d'une phénolase dans l'hépatopancréas des Crustacés Décapodes. J'ai mesuré au respiromètre Warburg, en présence d'air, les variations de l'absorption d'oxygène de l'hépatopancréas du crabe *Maia squinado*, en fonction du



cycle d'intermue, et en utilisant la pyrocatechine 0,01 M comme substrat. Les observations portaient sur le « suc cellulaire » obtenu après homogénéisation à froid des tissus abondamment lavés à l'eau de mer et centrifugation des éléments particulés. Les mesures étaient faites en présence de phosphates de sodium 0,1 M, à pH 7,4 et à 25° C.

L'analyse des courbes d'absorption d'oxygène en fonction du temps permet de distinguer deux activités principales, soit une activité décroissante (Act. I) et une activité constante (Act. II + x), x représentant une

activité à blanc. L'activité II peut être isolée en extrapolant vers la concentration zéro les mesures faites avec plusieurs quantités d'extrait d'hépatopancréas. L'activité I est établie par soustraction de l'activité $(II + x)$ de l'activité globale. Les activités I et II sont thermolabiles. L'activité I est toujours déprimée, souvent inhibée totalement par $1.10^{-3}M$ diéthyl-dithiocarbamate, concentration qui tantôt inhibe partiellement, tantôt augmente l'activité II (suppression probable d'un inhibiteur métallique). Avec $5.10^{-3}M$ diéthyl-dithiocarbamate l'activité II est elle aussi toujours au moins partiellement inhibée. Le cyanure $5.10^{-3}M$ inhibe totalement l'activité I. Le ralentissement rapide de la réaction I (demi-temps de réaction habituellement de l'ordre de 10 mn) suggère qu'il s'agit, dans son cas, d'une oxydase cuprique ⁽²⁾. Le phénol n'étant pas oxydé, on serait en présence d'une polyphénoloxydase. Il n'y a pas de corrélation entre la teneur en cuivre des homogénats et les activités observées.

Le graphique représente les activités I et II au cours du cycle d'intermue. Les périodes d'intermue, définies d'après Drach ⁽³⁾, sont portées en abscisses proportionnellement à leurs durées moyennes approximatives. L'absorption d'oxygène, indiquée en ordonnées, est calculée pour l'hépatopancréas total de *Maia* pesant 100 g au début de leur cycle ⁽³⁾. Les points représentatifs figurent des moyennes, et les nombres entre parenthèses, le nombre d'individus dont celles-ci sont tirées. Dans le cas de l'activité I, les absorptions d'oxygène indiquées sont proportionnelles à leur vitesse subinitiale (à partir de 2 mn) et n'ont qu'une valeur comparative.

L'activité II est plus faible que l'activité I, dont elle ne reflète que partiellement les variations. Après la mue, les deux activités sont, selon les individus, minimales ou absentes. Il est incertain que le clocher observé entre les stades C_1 et C_2 corresponde à un phénomène réel. À partir de C_3 le renforcement de l'activité I est marqué. Un accroissement brusque avec un maximum très accusé caractérise le stade D_3 . Après la mue, l'activité I tombe, dans l'espace de un à deux jours, au vingtième de sa valeur.

Dennell ⁽⁴⁾ a mis en évidence, chez les Crustacés Décapodes, le durcissement, au moment de la mue, de l'épicuticule, par tannage phénolique sous l'action d'une polyphénoloxydase. La chute brusque de l'activité polyphénoloxydasique de l'hépatopancréas au moment de la mue manifeste probablement la sécrétion de l'enzyme, car l'hépatopancréas lui-même ne semble pas se charger de produits d'oxydation phénoliques. On doit se demander si la fonction de cette oxydase n'est pas en rapport avec le tannage de l'épicuticule.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) J. E. ABELOUS et G. BIARNÈS, *C. R. Soc. Biol.*, 10^e série, 4, 1897, p. 173-175 et 249-251.

(2) B. J. LUDWIG et J. M. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2601-2606.

(3) P. DRACH, *Ann. Inst. Océanograph.*, 19, 1939, p. 103-391.

(4) R. DENNELL, *Proc. Roy. Soc., B*, 134, 1947, p. 485-503.

(Station Biologique de Roscoff, Finistère.)

BIOLOGIE. — *Influence des greffes homologues et hétérologues sur la morphologie des régénérats de membres chez Amblystoma punctatum*. Note de M^{me} LIEBA LAZARD, présentée par M. Robert Courrier.

Un membre d'Axolotl, dont la régénération spontanée a été inhibée par les rayons X, est capable de se régénérer si on lui greffe divers tissus de membre. Si les greffes proviennent de la queue ou de la crête, les appendices qui croissent sont des chimères.

Comme l'a montré Umanski ⁽¹⁾, la régénération des membres chez *Amblystoma*, inhibée par irradiation aux rayons X, est restaurée par des greffes de tissu non irradié. Celui-ci peut provenir du membre ou de la queue ⁽²⁾, le greffon étant soit de la peau ⁽¹⁾, ⁽⁴⁾, soit du muscle ⁽³⁾ ou du cartilage ⁽⁴⁾.

Dans la présente Note, nous nous sommes demandé si divers tissus du membre (peau, muscle, cartilage), lorsqu'ils sont greffés isolément, permettent au membre de repousser normalement. D'autre part, la qualité du régénérat dépend-elle de la base, ou bien est-ce l'origine topographique du greffon qui détermine la forme de ce régénérat ?

Nous avons utilisé des Axolotls, blancs ou noirs, de 10 à 15 cm de long. Les expériences ont été effectuées sur les pattes postérieures gauches, les pattes droites étant prises comme témoins. Nous avons procédé de la manière suivante :

1. Les deux pattes ont été irradiées en totalité aux rayons X (5 000 ou 7 000 r), afin de bloquer toute régénération spontanée.
2. Sur le membre gauche, nous avons greffé du tissu non irradié d'origine diverse, provenant d'un autre animal, après extirpation d'une partie du tissu irradié. La greffe était effectuée au niveau du zeugopode.
3. Deux à trois semaines plus tard, les deux membres ont été amputés simultanément et au même niveau, correspondant approximativement au milieu du greffon.

L'ensemble des expériences a porté sur 47 animaux. Les pattes témoins n'ont jamais donné de régénérats. Il y a cicatrisation et arrondissement du moignon, quelquefois croissance d'un petit filament sans structure apparente et qui régresse par la suite.

La régénération induite par greffe est en général retardée et ralentie par rapport à la régénération normale. Le régénérat est toujours de la même couleur que le greffon, lorsque celui-ci est de la peau.

A. GREFFES HOMOLOGUES. — Nous avons effectué des greffes de peau, de muscle ou de cartilage de membre. La plupart des régénérats sont des pattes morphologiquement et histologiquement normales. Dans certains cas, on observe des aberrations, telles que nombre anormal de doigts, doigts bifides, etc. De telles aberrations se rencontrent aussi dans la régé-

nération spontanée, mais moins fréquemment. Les formations les plus parfaites et quantitativement les meilleures ont été obtenues à partir de greffons de peau.

B. GREFFES HÉTÉROLOGUES. — *Tissu provenant de la queue.* — La majorité des greffons sont formés de cartilage. Les formes obtenues sont variées : simples cônes, palettes ou éperons, avec ou sans excroissances latérales. L'examen histologique montre toujours du cartilage, peu de muscle, un mésenchyme abondant. Nous n'avons jamais obtenu de pattes à partir de ces greffes, mais des structures hétéromorphes non définies.

Tissu provenant de la crête. — Les greffons sont de la peau, du conjonctif ou les deux tissus associés. Les régénérats sont en général de taille importante. La plupart sont des lamelles plates et translucides, d'aspect « crête ». Quelquefois apparaissent des filaments latéraux et des excroissances qui évoquent des doigts. Mais l'histologie ne révèle que des îlots de cartilage, le muscle est quelquefois totalement absent, on trouve du conjonctif lâche en grande quantité. Ces structures, d'apparence ambiguë, semblent participer à la fois de la crête et de la patte.

Nous pouvons conclure de ces résultats, d'une part, que des tissus variés provenant du membre peuvent donner naissance à des régénérats complets de patte, d'autre part, que la qualité du régénérat dépend essentiellement de l'origine topographique des tissus greffés.

(¹) E. UMANSKI, *Biol. J.*, 6, n° 4, 1937, p. 739-758.

(²) O. F. SIDOROVA, *D. A. N. S. S. R.*, 68, n° 5, 1949, p. 973-975.

(³) C. S. THORNTON, *J. Exp. Zool.*, 89, 1942, p. 375-389.

(⁴) H. A. C. TRAMPUSCH, *Kon. Nederl. Ak. van Wetensch.*, Séries C, 61, 1958, p. 417 et 530.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France
et du C. N. R. S.)

BIOLOGIE. — *Action inductrice de l'extrait du tube nerveux et de la chorde sur la formation du cartilage vertébral.* Note de M. **GEORGES STRUDEL**, présentée par M. Robert Courrier.

L'extrait du tube nerveux et de la chorde d'embryons de Poulet de 3 à 5 jours d'incubation renferme une substance diffusible capable d'induire le mésenchyme somitique à se différencier en cartilage.

Nous avons montré que, chez l'embryon de Poulet, le tube nerveux et la chorde induisent normalement la différenciation de cartilage vertébral à partir de mésenchyme somitique ⁽¹⁾. Des expériences de remplacement *in vivo* des organes inducteurs par des substances inertes (« nylon », catgut) ou par des organes vivants (fragments de canal de Müller, fragments d'intestin ou de rhombencéphale) n'ont pas permis d'obtenir du cartilage à partir du tissu réacteur. Les inducteurs du cartilage vertébral sont donc spécifiques.

Le traitement des inducteurs par l'alcool ou par la chaleur détruit leur pouvoir d'induction. Nous nous sommes demandé s'il existe dans les tissus inducteurs une substance diffusible ayant la même action qu'eux. Pour répondre à cette question, nous avons pratiqué des expériences de culture *in vitro* de mésenchyme somitique sur un milieu de culture auquel était incorporé l'extrait de tube nerveux et de chorde.

L'extrait de tube nerveux et de chorde est obtenu par microbroyage et centrifugation de 50 à 80 tubes nerveux et chordes prélevés sur des embryons de 3, 4 et 5 jours. Il est incorporé au milieu de Ét. Wolff et de K. Haffen ⁽²⁾ auquel nous avons ajouté, dans un petit nombre de cas, du sérum de cheval.

Les explants consistent en une double rangée de 5 à 15 somites prélevés à différents niveaux sur des embryons de Poulet de 10 à 30 somites. Lors du prélèvement des explants, nous prenons bien soin de ne pas exciser, en même temps que les somites, du matériel pouvant contenir les territoires présomptifs des côtes et du sternum. Après 7 à 12 jours de culture, les explants sont fixés et étudiés en coupes sériees.

Résultats. — *a.* Sur 32 explants expérimentaux, 11 se sont nécrosés, un explant est resté à l'état de mésenchyme. Les 20 autres explants contiennent du cartilage typique et abondant représenté par une baguette, en général unique, placée dans n'importe quelle région de l'explant. Dans quatre cas, tout l'explant est réduit à la baguette cartilagineuse entourée seulement d'un épithélium.

b. Les 32 témoins nous ont donné les résultats suivants : 6 sont morts, 23 ne contiennent aucune trace de cartilage, 3 possèdent de petits nodules cartilagineux. Ces trois derniers témoins correspondent à des explants formés par les somites les plus âgés, prélevés sur des embryons de 28

et 29 somites ⁽³⁾. Les deux explants expérimentaux prélevés dans les mêmes conditions présentent des formations cartilagineuses bien plus développées.

Ces faits montrent que le mésenchyme somitique prélevé sur de jeunes embryons de Poulet n'a pas subi une induction suffisante pour lui permettre, dans les conditions de nos expériences, d'évoluer en cartilage vertébral. L'addition d'extrait du tube nerveux et de la chorde au milieu de culture permet non seulement une meilleure différenciation de cartilage chez des explants capables d'autodifférenciation, mais il provoque la formation de cartilage dans des explants impropres à en former par autodifférenciation.

(¹) G. STRUDEL, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 132; *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 15, 1953, p. 260-264; *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 188-190; *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1725; *Arch. Anat. Micros. Morph. exp.*, 44, 1955, p. 209-235.

(²) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396.

(³) Par contre, le mésenchyme des somites les plus jeunes des embryons du même âge n'évolue pas en cartilage, n'ayant pas encore subi l'influence inductrice du tube nerveux et de la chorde.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France,
du C. N. R. S. et de l'École Pratique des Hautes Études.)

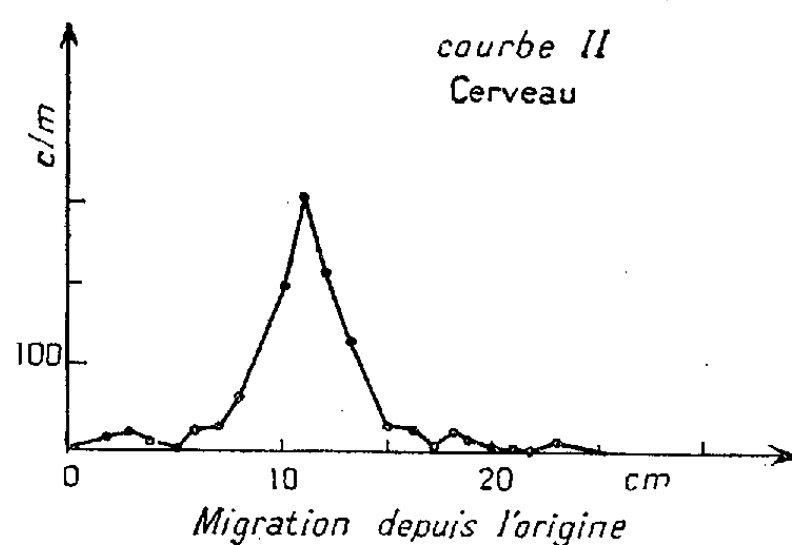
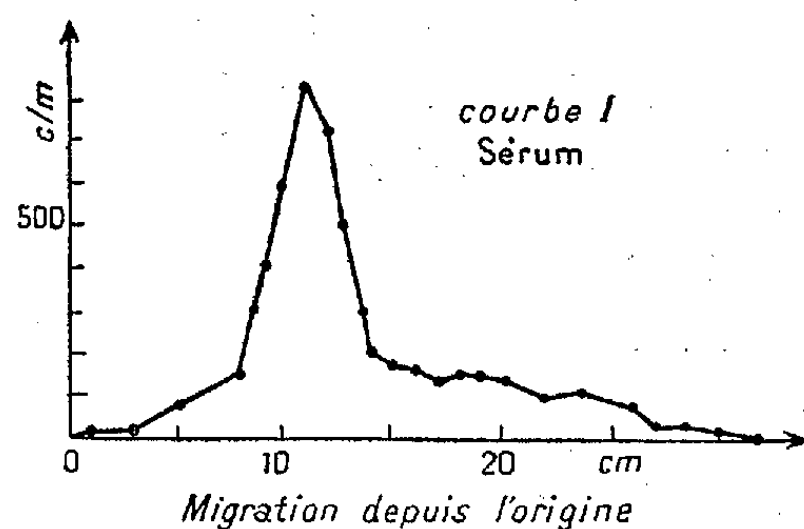
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence de sphingomyélines dans le sérum de Mammifères.* Note (*) de MM. **PAUL MANDEL**, **ROBERT BIETH** et **GÉRARD REBEL**, présentée par M. René Fabre.

En associant la chromatographie sur colonne de silice à l'hydrolyse alcaline douce, on isole à partir des phosphatides du sérum une fraction lipidique dont le comportement en chromatographie et en électrophorèse est identique à celui d'une sphingomyéline. La méthode décrite permet des dosages et des études à l'aide de radioéléments.

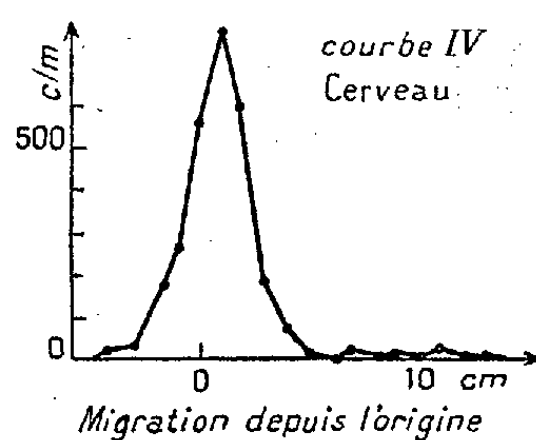
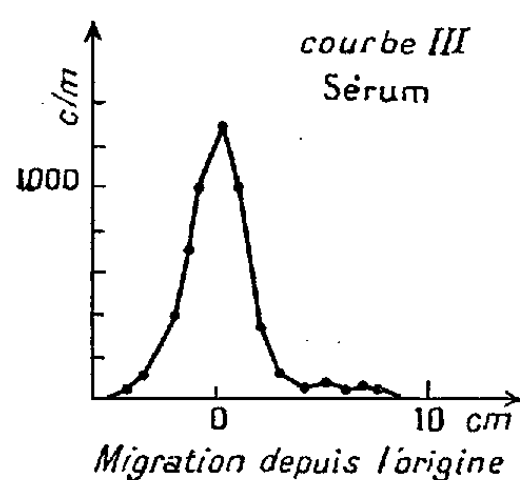
Alors que l'existence de lécithines a été reconnue précocement dans le plasma, celle des sphingomyélines semble seulement avoir été soupçonnée pour la première fois en 1929 par H. J. Channon et G. A. Collison ⁽¹⁾, qui suggèrent leur présence en se basant sur des déterminations de l'azote et du phosphore d'un extrait lipidique du sérum de bœuf. Par la suite, A. Marenzi et C. Cardini ⁽²⁾, M. Hack ⁽³⁾, R. G. Sinclair ⁽⁴⁾, A. Fisk, A. Channtin, W. Klingman ⁽⁵⁾, V. Posborg-Petersen ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾, ⁽⁹⁾, J. Bernsohn et J. Namajuska ⁽¹⁰⁾, E. McCandless et D. Zilversmit ⁽¹¹⁾, ont déterminé la teneur en sphingomyélines du sérum normal et dans certains cas pathologiques. La majorité de ces auteurs ont utilisé la technique d'hydrolyse alcaline des phospholipides de G. Schmidt et S. J. Thannhauser ⁽¹²⁾ qui permet d'obtenir à partir des monoaminophospholipides des glycérophosphates acido-solubles, alors que les sphingomyélines restent acido-insolubles et peuvent être extraites à l'aide de solvants organiques. Mais d'autres composés lipidiques se trouvent très vraisemblablement aussi dans cette fraction acido-insoluble venant majorer les valeurs des sphingomyélines. Ainsi à notre connaissance les sphingomyélines du sérum n'ont jamais été isolées à l'état pur jusqu'à ce jour, c'est pourquoi de nombreux auteurs doutent de leur existence ou les signalent avec réserve ⁽¹³⁾.

Nous avons démontré l'existence des sphingomyélines dans le sérum en utilisant la technique de préparation que nous avons décrite récemment (R. Bieth, G. Rebel, P. Mandel) ⁽¹⁴⁾. Les lipides du sérum sont extraits par le mélange chloroforme-méthanol (2 : 1 v/v). Cet extrait lipidique est lavé ⁽¹⁵⁾, les phosphatides précipités à l'acétone, puis redissous dans le benzène. Le mélange de phosphatides est alors séparé par chromatographie sur colonne de silice ⁽¹⁴⁾. On recueille la fraction de phosphatides à choline élue par des mélanges chloroforme-méthanol ayant un pourcentage de méthanol supérieur à 50 % ainsi que par l'alcool méthylique pur. Après avoir éliminé le solvant, le résidu est saponifié par la potasse alcoolique 0,4 N à 37° pendant 2 h pour obtenir l'insaponifiable qui est extrait à l'éther de pétrole.

Cet insaponifiable est formé de sphingomyéline pure. Le rapport N/P déterminé sur une préparation obtenue à partir du sérum humain montre



Courbes I et II. — Chromatographie d'une préparation de sphingomyéline du sérum (courbe I) et du cerveau (courbe II) sur papier Whatman n° 1 silicé. Solvant oxyde de butyle-acide acétique-chloroforme-eau (40/35/6/5). En ordonnée : activité du ^{32}P en coups par minute. En abscisse : migration en cm depuis l'origine.



Courbes III et IV. — Électrophorèse d'une préparation de sphingomyéline du sérum (courbe III) et du cerveau (courbe IV) en milieu pyridine-acide acétique-eau à pH 3,9. En ordonnée : activité du ^{32}P en coups par minute. En abscisse : migration en cm depuis l'origine.

qu'il s'agit d'un diaminophospholipide : $N/P = 1,9$. Nous avons ensuite comparé le comportement chromatographique (courbes I et II) et électrophorétique (courbes III et IV) de notre préparation de sphingomyéline isolée du sérum de rats ayant reçu $400 \mu C$ de ^{32}P par 100 g à une sphingomyéline extraite du cerveau des mêmes rats et dont nous avons vérifié la composition. La localisation des substances est déterminée par mesure de la radioactivité et par révélation à la rhodamine. L'examen des courbes ci-dessous révèle que les deux substances restent à l'origine lorsqu'on les soumet à l'électrophorèse dans le mélange pyridine-acide acétique-eau à pH 3,9. Après chromatographie sur papier Whatman n° 1 silicé en utilisant comme solvant le mélange oxyde de butyle-acide acétique-chloroforme-eau (40/35/6/5) ⁽¹⁶⁾, la radioactivité se retrouve à la même distance du point de départ : 11 cm. On obtient au même endroit une tache rhodamine positif présentant en lumière ultraviolette une fluorescence orange. Le R_f de cette tache = 0,30 correspond au R_f théorique de la sphingomyéline.

Nous avons déterminé la teneur en sphingomyélines du sérum humain et de rats en dosant le phosphore de nos préparations. Sur deux mélanges de sérums humains nous trouvons 8,0 et 8,4 mg P sphingomyéline par litre et sur trois mélanges de sérums de rats 2,4, 2,8 et 3,5 mg P sphingomyéline par litre. Le procédé que nous venons de décrire permet d'isoler quantitativement les sphingomyélines du sérum.

(*) Séance du 22 juin 1959.

(1) H. J. CHANNON et G. A. COLLISON, *Biochem. J.*, 23, 1929, p. 663.

(2) A. MARENZI et C. CARDINI, *J. Biol. Chem.*, 147, 1943, p. 371.

(3) M. HACK, *J. Biol. Chem.*, 169, 1947, p. 137.

(4) R. G. SINCLAIR, *J. Biol. Chem.*, 174, 1948, p. 343.

(5) A. FISK, A. CHANTIN et W. KLINGMAN, *Arch. Neurol. Psychiatr.*, 67, 1952, p. 332.

(6) V. POSBORG-PETERSEN, *J. Clin. Lab. Invest.*, 2, 1952, p. 44.

(7) V. POSBORG-PETERSEN, *Acta Med. Scand.*, 143, 1952, p. 249.

(8) V. POSBORG-PETERSEN, *Acta Med. Scand.*, 144, 1953, p. 333.

(9) V. POSBORG-PETERSEN, *Acta Med. Scand.*, 146, 1953, p. 375.

(10) J. BERNSOHN et J. NAMAJUSKA, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 88, 1955, p. 124.

(11) E. MC CANDLESS et D. ZILVERSMIT, *Arch. Biochem. Biophys.*, 62, 1956, p. 402.

(12) G. SCHMIDT et S. J. THANNHAUSER, *J. Biol. Chem.*, 166, 1946, p. 505.

(13) L. DOUSTE-BLAZY, J. POLONOVSKI et P. VALDIGUIE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 27.

(14) R. BIETH, G. REBEL et P. MANDEL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959 (sous presse).

(15) J. FOLCH, M. LEES et G. SLOAN-STANLEY, *J. Biol. Chem.*, 226, 1957, p. 497.

(16) G. MARINETTI et E. STOTZ, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 168.

(Institut de Chimie biologique,
Faculté de Médecine, Strasbourg.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Évolution de quelques constituants chimiques des bourgeons de merisier* (*Prunus avium*). Note (*) de M. **LUCIEN CRONENBERGER**, transmise par M. René Fabre.

La composition chimique des bourgeons de merisier subit des variations très importantes au cours de leur évolution, depuis le moment de leur formation jusqu'à leur éclosion.

Les bourgeons végétatifs de merisier apparaissent au mois d'août, tandis que leur éclosion se produit au début du mois de mars. Au cours de l'automne et de l'hiver nous avons observé des modifications dans la constitution chimique de ces bourgeons, modifications dues principalement à l'utilisation de réserves, et aussi à la production de déchets du métabolisme. Nous avons étudié plus spécialement la composition en acides aminés libres, en glucides, et en composés flavoniques.

Les principaux acides aminés libres identifiés et dosés sont la proline, l'arginine, la lysine, la leucine, la valine, l'asparagine, la glutamine et l'alanine.

Pendant toute la période de végétation des bourgeons, nous avons trouvé un taux de proline très élevé par rapport aux autres acides aminés. Les acides aminés basiques qui existent en quantité importante au début du mois d'octobre disparaissent dans le courant de l'automne, et sont probablement intégrés en grande partie dans les nucléoprotéines. L'asparagine et la glutamine sont rapidement utilisés, mais par contre réapparaissent dès le mois de février, bien avant l'éclosion, au moment où l'on commence à percevoir le gonflement des bourgeons.

Acides aminés libres dans les bourgeons de merisier.

(Résultats exprimés en microgrammes par gramme de poids sec.)

Acides aminés (1).	Date du prélèvement des bourgeons.				
	3 oct.	11 nov.	6 janv.	1 ^{er} fév.	23 fév.
Proline.....	190	163	170	195	260
Arginine.....	55	50	10	0	0
Lysine.....	47	42	12	0	0
Leucine.....	58	58	18	Traces	15
Valine.....	50	40	13	»	12
Asparagine.....	45	Traces	0	80	175
Glutamine.....	38	»	0	64	70
Alanine.....	12	20	18	23	60

Les glucides sont essentiellement constitués par du saccharose qui est progressivement hydrolysé en glucose et fructose. On observe simultanément un accroissement de la teneur en glucose et fructose et une diminution de la teneur en saccharose pendant la période hivernale.

La quantité totale de glucides décroît néanmoins de 1/3 environ par rapport à la quantité initiale, et correspond vraisemblablement à une utilisation énergétique.

Glucides dans les bourgeons de merisier.

(Résultats exprimés en milligrammes par gramme de poids sec.)

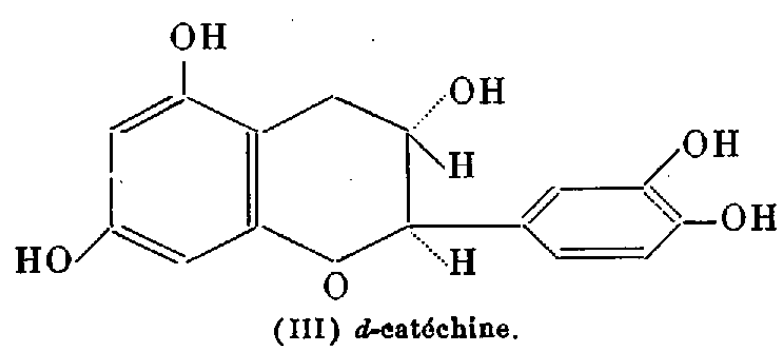
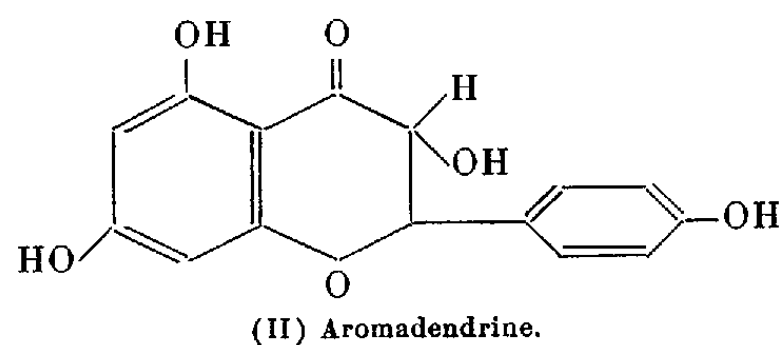
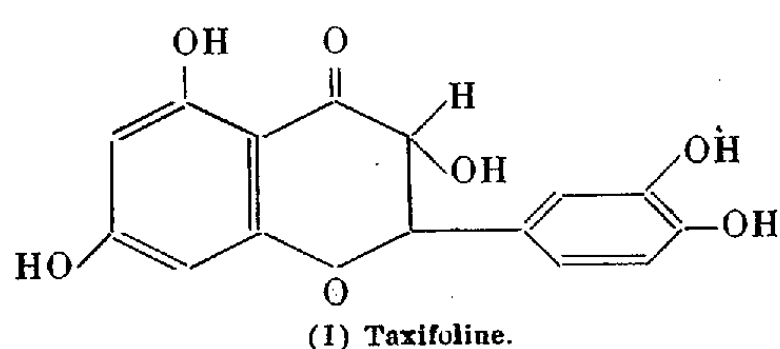
Sucres (²).	Date du prélèvement des bourgeons.				
	3 oct.	29 déc.	1 ^{er} fév.	23 fév.	7 mars.
Saccharose.....	8,2	4,7	3,3	3,0	3,2
Glucose.....	0,67	2,15	2,3	1,8	2,1
Fructose.....	0,67	1,8	2,0	1,67	1,8
Xylose.....	Traces	Traces	Traces	-	-

Les composés flavoniques présents dans les bourgeons de merisier sont de type réduit, à chaîne hétérocyclique saturée. On trouve en effet des flavanonols et en grande quantité de la *d*-catéchine.

La technique d'identification des flavanonols décrite par Pachéco (³) a permis de mettre en évidence une teneur maximale au mois de février de taxifoline (I) 250 mg/kg poids sec, et d'aromadendrine (II) 100 mg/kg poids sec.

La *d*-catéchine (III) existe en très forte proportion à la fin de l'hiver : 16 g/kg poids sec. Nous l'avons isolée à l'état cristallisé à partir de 50 g de bourgeons, et identifiée à la *d*-catéchine précédemment extraite du cœur de merisier (⁴).

Les formes oxydées des composés flavoniques du type flavonol ou flavone n'existent pas en quantité décelable dans les bourgeons de merisier.



Il est remarquable de constater que la taxifoline, la *d*-catéchine et la proline existent dans les bourgeons à des teneurs relativement élevées. Le fait que ces constituants se retrouvent dans les jeunes feuilles de merisier, et aussi dans les merises en cours de développement, à des concentrations importantes permet de penser à une analogie du métabolisme de ces différentes parties de la plante. Les réactions d'oxydoréduction très intenses

dans les jeunes cellules aboutissent dans le cas des bourgeons, aussi bien que dans les jeunes feuilles ou les merises à la formation de certaines molécules de type réduit. La proline peut en effet être considérée comme la forme réduite de l'acide glutamique. La taxifoline, et surtout la *d*-catéchine sont aussi des formes réduites de composés flavoniques.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(¹) Dosés colorimétriquement, *cf.* M. MORTREUIL et Y. KHOUVINE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 425.

(²) Dosés colorimétriquement, *cf.* L. CRONENBERGER et G. CUZIN, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 715.

(³) H. PACHÉCO, *ibid.*, 39, 1957, p. 971.

(⁴) H. PACHÉCO, L. CRONENBERGER et C. MENTZER, *ibid.*, 39, 1957, p. 439.

(Laboratoire de Chimie Biologique, Faculté des Sciences, Lyon.)

BACTÉRIOLOGIE. — *Étude comparative des propriétés colicinogène et lysogène*

Note (*) de M. YVES HAMON, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'induction par les rayons ultraviolets de la propriété colicinogène présente, pour les cultures examinées, plusieurs caractéristiques qui la différencient de l'induction de la propriété lysogène. Certaines de ces caractéristiques suggèrent que le mécanisme du passage des colicines dans le milieu n'est pas identique à celui des bactériophages de lysogénéité.

Les propriétés colicinogène et lysogène présentent un certain nombre d'analogies remarquables, parmi lesquelles il convient de souligner l'induction de ces deux propriétés par les mêmes agents physiques ou chimiques, dans une fraction importante des populations microbiennes ⁽¹⁾, ⁽²⁾. Cependant, certaines caractéristiques différencient le pouvoir colicinogène du pouvoir lysogène. Nous avons étudié, dans ce dessein, les trois souches colicinogènes inductibles suivantes : 1° la souche n° 153 d'*E. coli* qui produit la colicine B; 2° la souche TR 21, non lysogène, qui produit les colicines E 2 + I; 3° la souche TR 7, souche lysogène K 12 (λ) qui produit la colicine K. Ces trois cultures élaborent après induction par un rayonnement ultraviolet une quantité importante de colicine dans le milieu (10^0 - 10^{40} particules/ml); l'étude comparative de l'induction de ces trois cultures colicinogènes avec l'induction de la culture lysogène K 12 (λ) d'*E. coli* ⁽³⁾ permet de tirer les conclusions suivantes :

1° La production de la colicine débute au cours des minutes qui suivent l'irradiation par le rayonnement ultraviolet; la « période de latence » dure environ de 12 à 15 mn dans nos conditions expérimentales; la quantité de colicine élaborée ne cesse d'augmenter progressivement pendant les 2 h 30 qui suivent l'irradiation ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾. Au contraire, la quantité de bactériophages λ se maintient à une valeur approximativement constante pendant les 90 mn qui suivent l'irradiation de la culture K 12 (λ); après cette « période de latence » relativement plus longue, la quantité de bactériophages augmente brusquement par suite de la lyse massive des bactéries; la libération des phages λ dure environ 30 mn.

Le rapport R de la concentration des corpuscules contenus dans le milieu 1 h 15 après l'irradiation (c'est-à-dire peu de temps avant la lyse de la culture) à la concentration maximale des bactériophages à la fin de la lyse est très faible ($R = 1/10\,000$ environ). Pour les colicines, la valeur de R est relativement élevée ($R = 1/4$ à $1/3$ selon les souches).

2° Si l'on irradie une culture lysogène d'*E. coli* K 12 en eau peptonée par une dose convenable de rayonnement ultraviolet ($2\,000$ ergs/mm² environ pour la longueur d'onde de $2\,537$ Å), on observe la lyse massive de la culture après une croissance résiduelle de 1 h 30; au contraire, lorsque les bactéries colicinogènes sont dépourvues du pouvoir lysogène induc-

tible, l'induction par la même dose de rayonnement ultraviolet ne se traduit que par un ralentissement de la croissance ⁽⁴⁾ qui commence 1 h 30 après l'irradiation. Si l'on diminue progressivement les doses de rayonnement ultraviolet administrées aux cultures en eau peptonée, on constate que, pour une dose de 800 à 1000 ergs/mm², les cultures colicinogènes produisent une quantité maximale de colicine, tandis que la culture lysogène de la souche K 12 ne subit qu'une induction partielle. La *dose efficace* pour induire les bactéries colicinogènes est donc inférieure à celle qui est nécessaire pour provoquer l'induction d'une population lysogène. Cette conclusion paraît confirmée par les constatations suivantes : la mise en suspension dans divers milieux complexes préalablement irradiés par une forte dose de rayonnement ultraviolet (15 000 ergs/mm²) des bactéries colicinogènes en pleine croissance provoque une induction très étendue de la production de colicine; le même procédé appliqué à la souche K 12 (λ) ne provoque qu'une induction très faible ou nulle de la propriété lysogène.

3° La majeure partie d'une population lysogène induite par le rayonnement ultraviolet peut ne pas se lyser et, par conséquent, ne libérer qu'une petite quantité de phages si, au cours du premier quart de la période latente, on la transfère dans un autre milieu ⁽²⁾ ou si on l'expose à la lumière visible ⁽¹⁾ (photorestauration). Ces phénomènes de restauration sont valables notamment pour la souche lysogène K 12 (λ) ⁽³⁾, ⁽⁷⁾. Des expériences analogues effectuées à l'aide des bactéries colicinogènes conduisent aux conclusions suivantes : si la restauration des bactéries colicinogènes par transfert dans un autre milieu ou par illumination existe, elle intéresse une fraction peu importante des populations considérées (au maximum 10 à 15 % des populations, limite de l'erreur inhérente à notre méthode de titrage des colicines).

4° La recherche de l'endolysine ⁽⁸⁾ dans trois cultures de bactéries colicinogènes induites par le rayonnement ultraviolet (souches de la variante K 12 S rendues colicinogènes par transfert) s'est révélée négative [les quantités d'endolysine sont nulles ou très faibles en comparaison de celles produites par la culture K 12 (λ) induite par le rayonnement ultraviolet].

5° L'induction de la production de certaines colicines par la culture K 12 (λ) peut inhiber l'induction de la propriété lysogène de cette souche. En effet, si l'on transfère à la culture lysogène K 12 (λ) certaines propriétés colicinogènes, on obtient des cultures (comme celles de la souche TR 7 étudiée ici) qui ne se lysent plus après irradiation par les rayonnement ultraviolet, mais dont les courbes de turbidité décrivent un « plateau » comme le font les cultures colicinogènes inductibles ⁽⁵⁾, ⁽⁹⁾. L'induction de la propriété lysogène (λ) est *partielle* (le titre du phage est multiplié par 1000 ou 2 000). On est donc en droit de penser que la survie des bactéries lysogènes inductibles est assurée par l'induction de la pro-

priété colicinogène dans une fraction importante de la population. En effet :
 1° le blocage de l'induction de la propriété lysogène n'est pas dû uniquement à la mort des bactéries, une fraction d'entr'elles restant viables;
 2° les bactéries produisent une quantité importante de colicine pendant les 2 h 30 qui suivent l'irradiation. Cependant, on ne peut pas exclure l'idée selon laquelle la population survivante pourrait être constituée par des bactéries qui ont subi une induction colicinogène abortive (avec survie des bactéries) suffisante pour inhiber le développement du prophage (λ).

S'il en était ainsi, la propriété lysogène de cette fraction de population non productrice de colicine devrait pouvoir être induite *partiellement* par une deuxième dose convenable de rayonnement ultraviolet. L'expérience montre, en fait, que la propriété lysogène d'une telle culture irradiée par une dose de 800 ergs/mm² ne peut être induite par une deuxième dose de rayonnement ultraviolet (2 000 ergs/mm²) que 2 h 30 après l'irradiation, juste au moment où cesse l'induction de la propriété colicinogène. Par conséquent, l'hypothèse de l'induction colicinogène abortive ne saurait être retenue. On peut donc concevoir les différentes étapes conduisant à l'inhibition du développement du prophage (λ) de la manière suivante :

1° La dose efficace de rayonnement ultraviolet nécessaire à l'induction de la propriété lysogène étant plus élevée, la propriété colicinogène est induite dans la majeure partie de la population avant la propriété lysogène; 2° Une fraction importante de la population va synthétiser alors une colicine de structure particulière pendant 2 h 30; 3° Du fait de cette synthèse, une réaction essentielle à l'induction de la propriété lysogène se trouve inhibée ou déviée au profit de la synthèse de la colicine.

Conclusions. — L'élaboration précoce et progressive des colicines, la valeur élevée de R (qui s'applique également à la culture mégacino-gène n° 216), l'absence possible de la production d'endolysine, la survie des bactéries lysogènes inductibles, assurée par la synthèse de certaines colicines suivie de leur passage dans le milieu, suggèrent que le mécanisme de la diffusion des colicines dans le milieu se distingue de celui des bactériophages de lysogénéité qui, on le sait, sont libérés par la lyse des bactéries lysogènes ⁽²⁾.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) F. JACOB, *Les bactéries lysogènes et la notion de provirus*, Masson, Paris, 1954.

(2) A. LWOFF, *Bact. Rev.*, 17, 1953, p. 269.

(3) J. J. WEIGLE et M. DELBRÜCK, *J. Bact.*, 62, 1951, p. 301.

(4) P. FREDERICQ, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 1276.

(5) Y. HAMON et Z. V. LEWE, *Ann. Inst. Pasteur*, 89, 1955, p. 336.

(6) Y. HAMON et Y. PÉRON, *Ann. Inst. Pasteur* (sous presse).

(7) R. DULBECCO et J. J. WEIGLE, *Experientia*, 8, 1952, p. 386.

(8) F. JACOB et C. R. FUERST, *J. Gen. Microb.*, 18, 1958, p. 518.

(9) P. FREDERICQ, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 2028.

GÉNÉTIQUE BACTÉRIENNE. — *Sur la transformation de Bacillus subtilis* ⁽¹⁾.

Note de M. PIERRE SCHAEFFER et M^{lle} HÉLÈNE IONESCO, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En raison des multiples avantages que présente *B. subtilis* pour diverses études génétiques, la découverte par Spizizen de la transformation chez ce bacille ⁽²⁾ revêt une importance particulière. Cependant, la transformation chez cet organisme semble présenter des particularités toutes nouvelles, tant dans les propriétés du principe transformant, que dans les conditions de la transformation. Ces particularités sont les suivantes : 1° instabilité de l'ADN ⁽³⁾ transformant en solution dans l'eau physiologique; 2° augmentation de l'activité transformante spécifique de l'ADN au cours de sa déprotéinisation; 3° rôle adjuvant de l'ARN dans la transformation; 4° nécessité de la présence, dans le milieu de transformation, de substances non identifiées, apportées par de l'extrait de levure, et non requises pour la croissance; 5° transformation restreinte aux spores en voie de germination.

Nous avons repris l'étude de la transformation de *B. subtilis*; notre souche réceptrice est celle-là même utilisée par Spizizen; c'est le mutant « indole » n° 168 de Burkholder et Giles ⁽⁴⁾, que nous devons à la courtoisie de David Bonner. La souche donatrice d'ADN est la souche « Marburg » sauvage (« indole⁺ ») dont dérive le mutant 168. En suivant les directives de Spizizen, nous avons pu confirmer l'existence de la transformation et la stabilité du principe transformant en solution dans NaCl, 2M. Dans l'expérience témoin cependant, l'activité transformante de l'ADN résiste à l'action de la DNase ⁽⁵⁾ : la forte concentration saline utilisée inactive donc la DNase pancréatique.

Les trois premières anomalies ci-dessus mentionnées peuvent dès lors s'expliquer en supposant la présence, dans les préparations d'ADN, d'une DNase bactérienne : la conservation en solution dans l'eau physiologique inactiverait l'ADN par hydrolyse enzymatique, les déprotéinisations tendraient à le stabiliser par élimination progressive de l'enzyme, et le rôle adjuvant de l'ARN s'expliquerait par son action inhibitrice de la DNase ⁽⁶⁾. Ce rôle de l'ARN n'a d'ailleurs pas été retrouvé par Saito ⁽⁷⁾. Pour vérifier cette interprétation, une préparation d'acides nucléiques, obtenue par la méthode de Spizizen ⁽⁸⁾ est soumise à une déprotéinisation très poussée. De cette préparation, une fraction I, non traitée par la RNase, est subdivisée en deux sous-fractions, conservées, l'une (I A) en solution dans NaCl 2M, l'autre (I B) dans NaCl 0,14 M; des sous-fractions semblables, II A et II B, sont préparées à partir d'une fraction II, traitée, en eau physiologique, par la RNase. Après ajustement à 500 µg/ml des concentrations en ADN des quatre préparations, celles-ci

sont conservées à la glacière et leur activité est dosée, à différentes dilutions, après des temps variables de conservation. Après 5 jours, l'activité est la même dans les quatre préparations. Après 30 jours, l'activité est encore inchangée dans les fractions I A, I B et II A, mais elle est tombée à 20 % de sa valeur dans les préparations II B. On voit que, conformément à l'hypothèse, un ADN suffisamment déprotéinisé pour être exempt de DNase conserve son activité en solution dans l'eau physiologique et est insensible à l'action d'une RNase cristallisée. Dans la pratique, la conservation des ADN en solution dans NaCl 2M, ou précipités dans l'éthanol à 70 %, est cependant justifiée.

En ce qui concerne le rôle de l'extrait de levure dans le milieu de transformation, nous avons pu montrer qu'il n'agissait que comme source de tryptophane, métabolite requis pour la croissance de la souche réceptrice. En effet, en présence d'un excès de cet aminoacide (10 µg/ml), le nombre de bactéries transformées est le même, que l'extrait de levure (Difco, 0,01 %) ait ou non été ajouté au milieu. Plus concentré, l'extrait de levure accélère la croissance mais diminue la fréquence de transformation.

Enfin, comme l'ont montré des études cinétiques inédites de Saito ⁽⁷⁾, il n'est pas nécessaire, pour obtenir la transformation, d'exposer à l'ADN des spores en germination. Nous l'avons, pour notre part, prouvé en conférant par transformation l'indépendance vis-à-vis de l'indole à des mutants asporogènes irréversibles isolés à partir de la souche 168. Les fréquences de transformation sont les mêmes, que la souche réceptrice soit sporogène ou non; la transformation n'est donc liée à aucun des stades du cycle de sporulation. La possibilité de transformer des mutants asporogènes permet d'étudier le transfert, par des ADN, du caractère « sporogénèse »; les résultats d'une telle étude feront l'objet d'une Note distincte.

En conclusion, la transformation de *B. subtilis* due au seul ADN, dont la stabilité est normale, s'obtient avec des bactéries en croissance dans un milieu entièrement synthétique.

(1) Ce travail a bénéficié de l'assistance technique de M^{lle} B. Contamine et d'une subvention de la Fondation S. A. Waksman.

(2) J. SPIZIZEN, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 44, 1958, p. 1072.

(3) Abréviations : ADN et ARN pour acides désoxyribonucléiques et ribonucléiques respectivement; DNase pour désoxyribonucléase, RNase pour ribonucléase.

(4) P. R. BURKHOLDER et N. H. GILES, *Amer. J. Botany*, 34, 1947, p. 345.

(5) L'hydrolyse est effectuée de la façon suivante : 0,05 ml d'une solution d'ADN à 200 µg/ml dans du NaCl 2 M sont incubés 30 mn à 37° avec 0,01 ml d'une solution à 250 µg/ml de DNase pancréatique cristallisée dans de l'eau physiologique additionnée de Mg SO₄, 10⁻² M. C'est à ce mélange qu'est ajoutée la culture (2 ml) de bactéries réceptrices.

(6) A. W. BERNHEIMER, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 53; L. M. KOZLOFF, *Cold Spring Harbor Symp.*, 18, 1953, p. 209.

(7) Communication personnelle de D. Bonner.

(8) En omettant toutefois les lavages du broyat bactérien par l'eau physiologique, qui éliminent la plus grosse partie de l'ADN.

(Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur, Paris.)

CANCÉROLOGIE. — *Mise en évidence au microscope électronique d'un virus dans des cellules infectées in vitro par l'agent du Polyome* ⁽¹⁾. Note (*) de MM. **WILHELM BERNHARD**, **HENRI LUCIEN FEBVRE** et **ROBERT CRAMER**, présentée par M. Robert Courrier.

Le virus du Polyome, isolé par S. Stewart et coll., induit des tumeurs malignes multiples chez la Souris ⁽²⁾, le Hamster ⁽³⁾ et le Rat ⁽⁴⁾. Il provoque la destruction de fibroblastes de souris cultivés *in vitro* ⁽⁵⁾. Dans les cellules prélevées à des intervalles variables après l'infection, le microscope électronique a révélé une abondance de particules de virus de taille très homogène et d'un diamètre de 30 m μ .

Nous avons utilisé pour ces expériences une souche de cellules tryptisinisées provenant d'embryons de 18 jours d'une souris C 3 H, suivant la technique de Younger; les cellules ont été repiquées tous les huit jours et cultivées dans un milieu à base de 75 % d'hydrolysate de lactalbumine (0,5 g %) avec de l'extrait de levure (0,1 %) dans la solution saline de Earle, de sérum de cheval (20 %) et d'extrait embryonnaire de bovin (5 %).

Les infections ont toujours été faites 24 h après le repiquage des cellules, avec 0,1 ml de surnageant de culture. La virulence maximale et la stabilisation du virus ont été observées à partir du 3^e passage; la destruction complète des cellules s'est produite régulièrement en cinq jours, alors qu'au premier passage avec le virus provenant du laboratoire du Docteur Huebner ⁽⁶⁾, la destruction a été observée seulement le 13^e jour.

Des prélèvements réguliers ont été faits parallèlement sur les cultures infectées et sur les témoins par trypsinisation, selon la technique mise au point par Febvre, Harel et Arnoult ⁽⁷⁾.

Les préparations, fixées à l'acide osmique et incluses au méthacrylate, ont été examinées, en coupes ultrafines, au microscope électronique Elmiskope I « Siemens ».

Des colorations au Giemsa n'ont pas montré de corps d'inclusion; sur les surnageants enfin, la réaction d'hémagglutination a été pratiquée : elle s'est révélée positive avec les surnageants des cultures infectées.

Ces expériences, répétées cinq fois, nous ont permis de faire, dans tous les cas, les observations suivantes :

Aux faibles grossissements, on reconnaît les cellules infectées par le virus d'après la margination et la densification irrégulière de la chromatine (*fig. 1*). Le nucléole paraît souvent hypertrophié et peut contenir un nombre variable de condensations d'aspect finement granulaire (*fig. 6*).

Aux plus forts grossissements, on est frappé par l'abondance de petites particules très denses, qui se trouvent dans de nombreux noyaux. La répartition de ces particules, dans le nucléoplasme, peut être irrégulière. Elles se présentent alors sous forme d'agglomérations très denses entre les mottes chromatiniennes (*fig. 1*), ou bien elles sont disséminées très régulièrement

et remplissent tout l'intérieur du noyau (*fig. 2*). Dans ce dernier cas, les particules sont souvent rangées en chapelet (*fig. 2*), phénomène qui semble traduire leur mode de multiplication. En effet, on peut trouver de temps à autre des filaments, isolés ou groupés en faisceaux (*fig. 3*) que l'on voit se désintégrer en particules sphériques.

Il faut insister sur la très grande homogénéité d'aspect de ces virus, tant du point de vue de leur densité, que de leur taille (*fig. 4* et *5*). Leur diamètre oscille aux alentours de $30\text{ m}\mu$, mais des valeurs extrêmes de $26,5$ et de $32,2\text{ m}\mu$ ont également été mesurées. Ils ont nettement tendance à se cristalliser à l'intérieur même du noyau (*fig. 5*). Leur ultrastructure reste encore assez mal connue, mais il paraît déjà certain qu'ils ne possèdent pas de membrane extérieure comparable à celle de nombreux autres virus oncogènes (⁸). Ils ne semblent pas non plus contenir de nucléoïde, mais apparaissent au contraire, d'une densité égale de la périphérie au centre.

Plusieurs altérations cytologiques paraissent liées à la présence du virus. C'est d'abord l'apparition dans la masse nucléolaire de grains très denses (*fig. 6*) semblables à ceux observés dans des cellules infectées par le virus de la varicelle (⁹) et du *molluscum contagiosum* (¹⁰). Ensuite on est frappé par l'apparition de vésicules intra-nucléaires d'un diamètre de 1 à $3\text{ }\mu$ environ. Elles contiennent soit une masse de grains comparables aux grains RNA de Palade (*fig. 7*), soit une quantité abondante de virus (*fig. 8*). Enfin on trouve, assez rarement, des plages d'aspect vésiculaire dans le cytoplasme (*fig. 9*). A l'intérieur de celles-ci on reconnaît des particules denses plus ou moins sphériques, ayant un diamètre de 40 - $60\text{ m}\mu$. Leur nature est encore obscure. Par ailleurs, le cytoplasme montre des signes de souffrance, notamment une tuméfaction des mitochondries et des sacs ergastoplasmiques, et l'apparition de dépôts lipidiques pouvant former des figures myéliniques complexes.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Portion d'un noyau de fibroblaste, avec des mottes de chromatine marginale (*chr.*) et de nombreux amas de particules-virus très contrastées, dans le nucléoplasme. *M*, membrane nucléaire ($G \times 21\ 000$).

Fig. 2. — Noyau d'un fibroblaste, rempli d'un très grand nombre de virus disséminés. A noter l'arrangement « en chapelet » des particules ($G \times 21\ 000$).

Fig. 3. — Portion plus agrandie d'un noyau infecté par des virus. Apparition d'un faisceau de filaments qui va être transformé en particules sphériques ($G \times 71\ 000$).

Fig. 4. — Image exceptionnelle, montrant une invasion massive du cytoplasme par des particules-virus, (*m*) mitochondries ($G \times 67\ 000$).

Fig. 5. — Ébauche de cristallisation du virus dans un noyau presque entièrement détruit ($G \times 63\ 000$).

Fig. 6. — Nucléole dense avec de nombreuses condensations anormales (\rightarrow) ($G \times 21\ 000$).

Fig. 7. — Vésicule intranucléaire remplie d'une masse de grains d'aspect et de taille comparables à ceux de Palade ($G \times 36\ 000$).

Fig. 8. — Vésicule intranucléaire renfermant un grand nombre de virus ($G \times 36\ 000$).

Fig. 9. — Portion de noyau (*N*) avec virus. Dans le cytoplasme, zone vésiculaire anormale renfermant de nombreuses particules très denses dont le diamètre est supérieur à celui du virus intranucléaire ($G \times 36\ 000$).

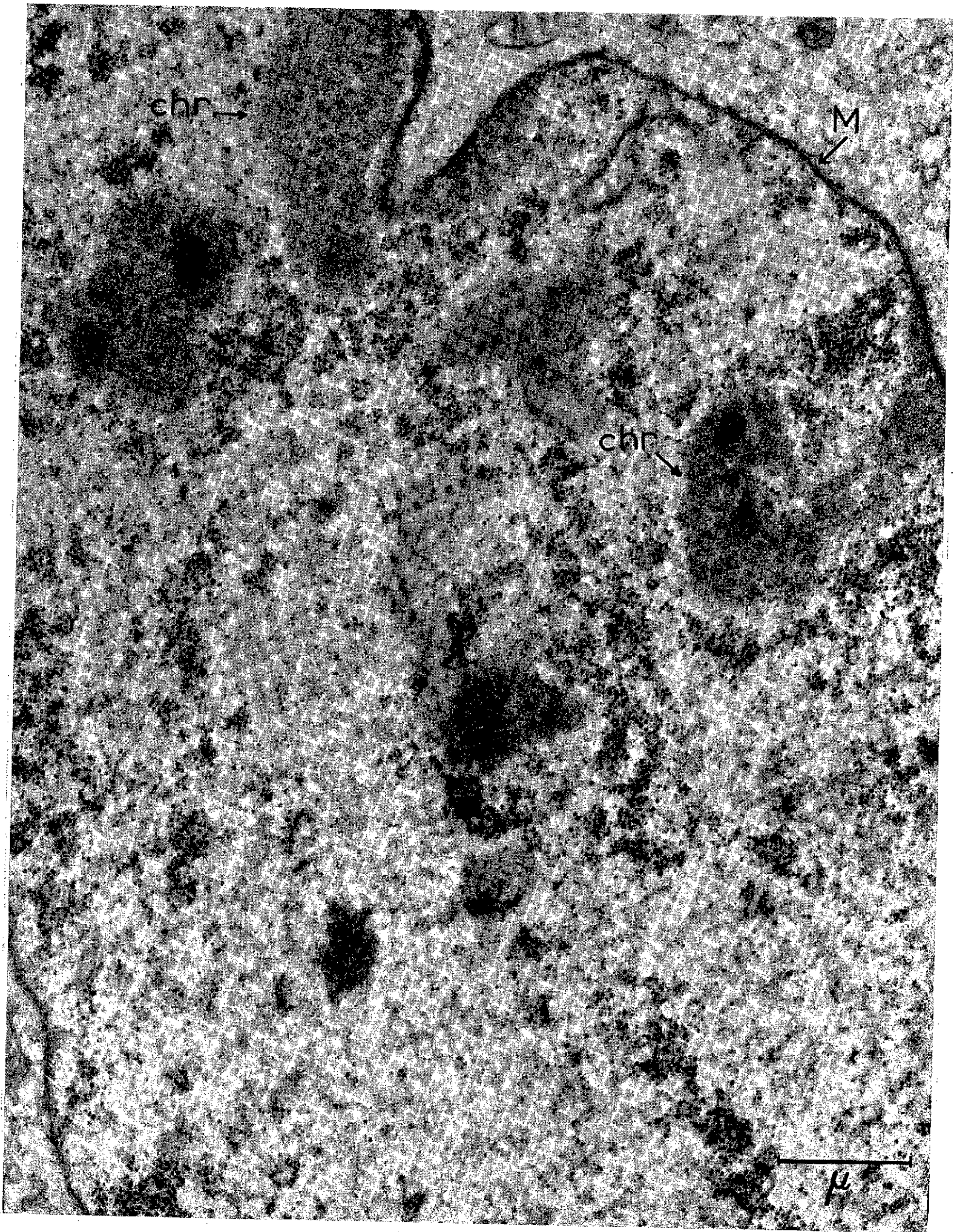


Fig. 1.

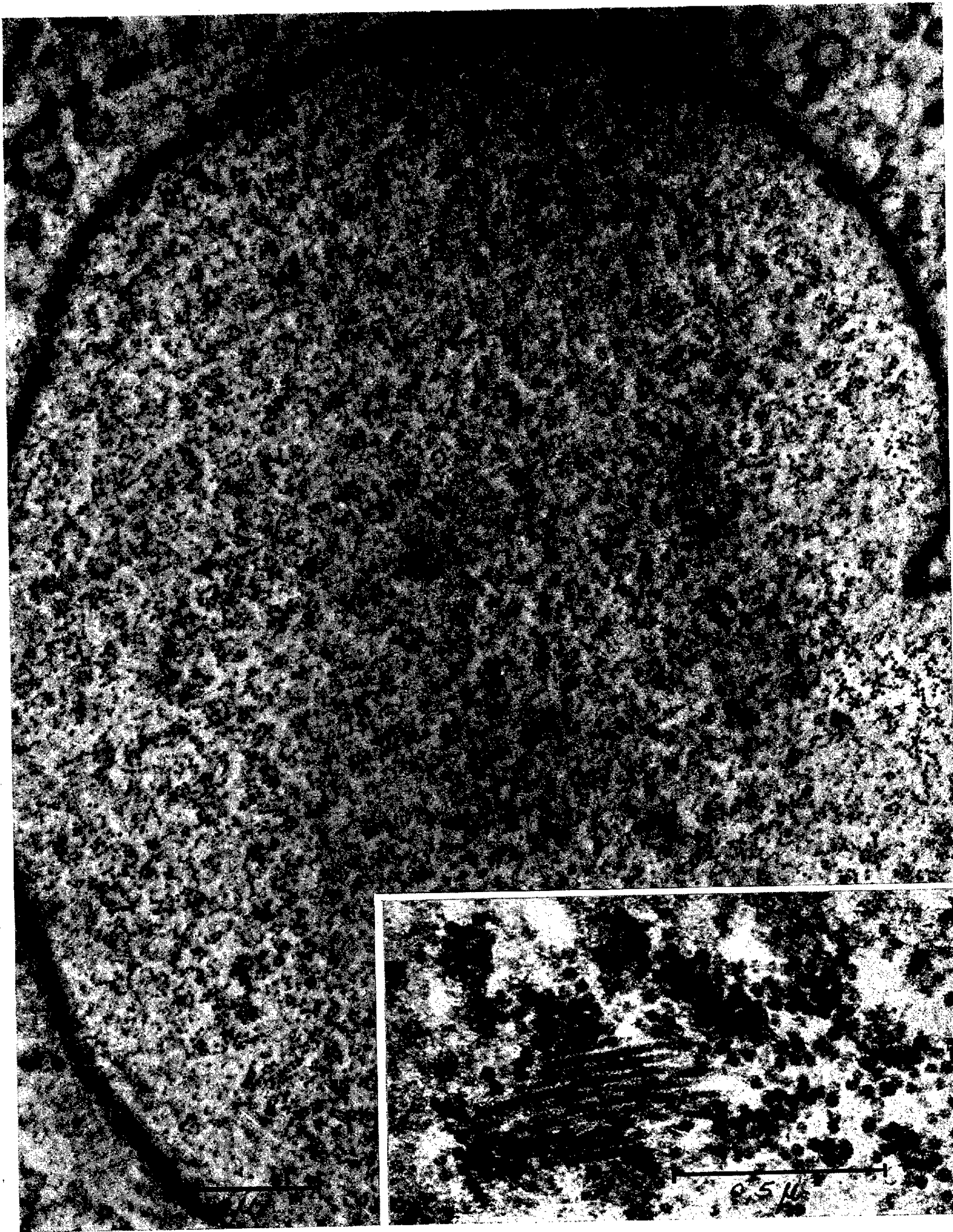


Fig. 2.

Fig. 3.

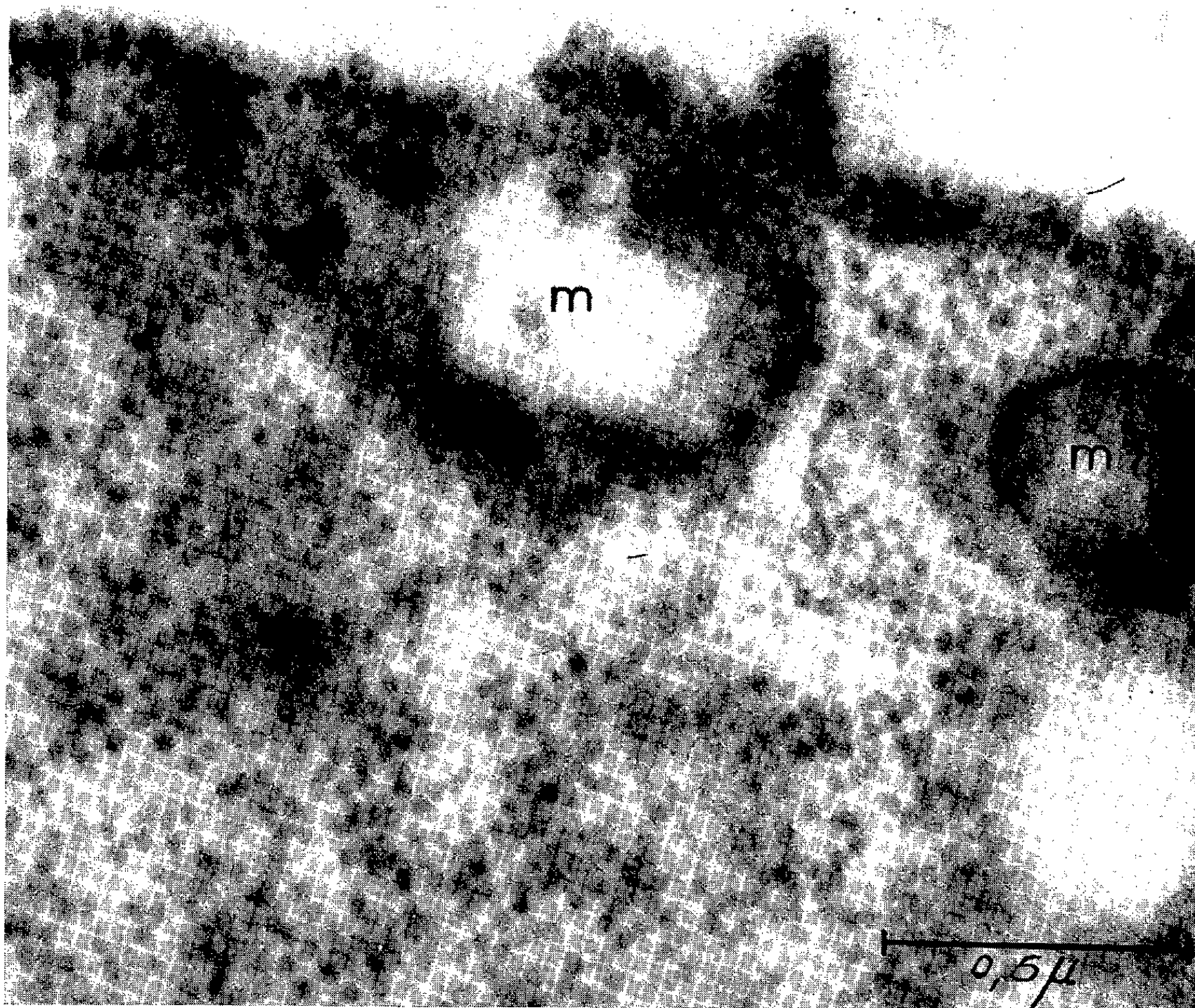


Fig. 4.

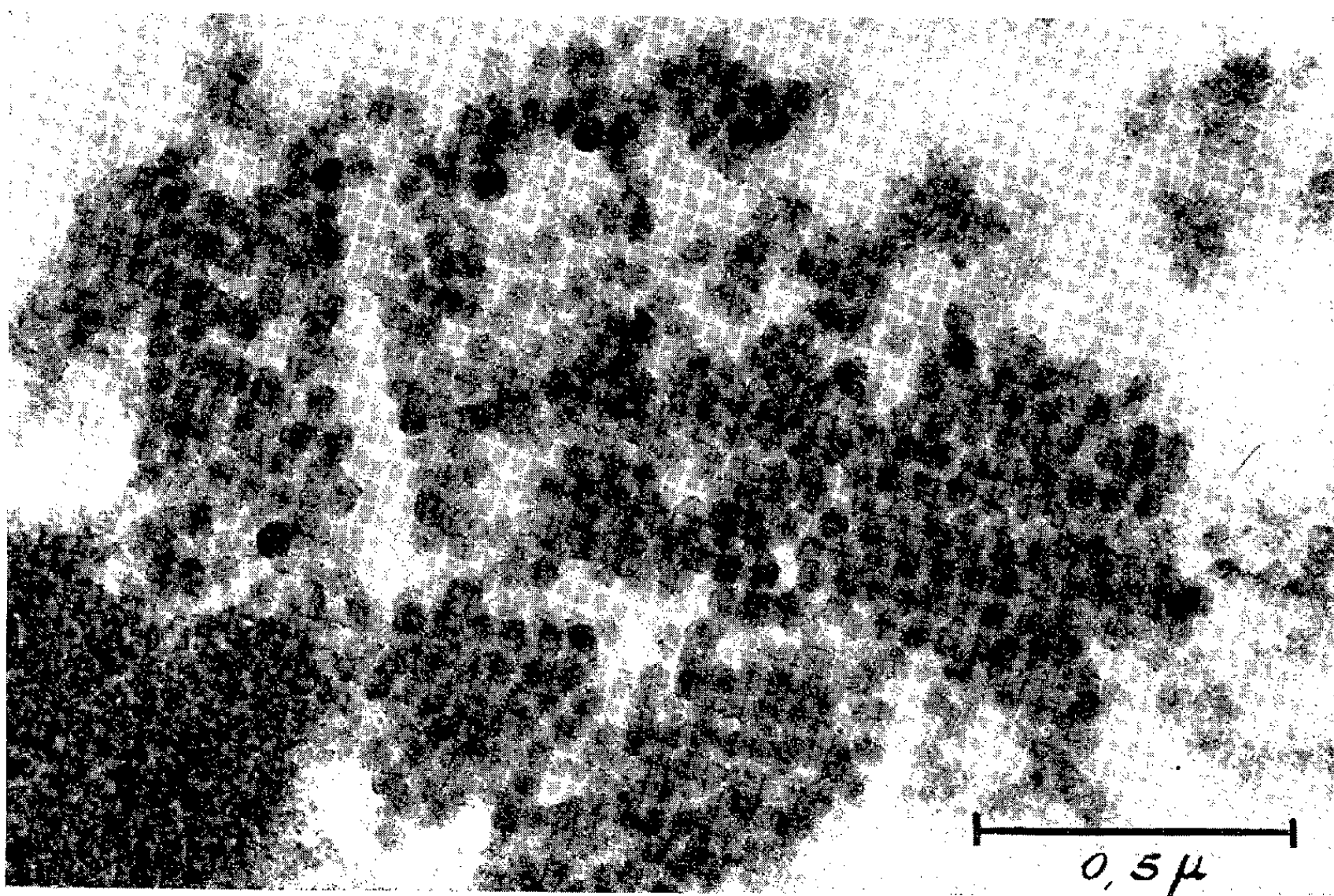


Fig. 5.



Fig. 6.

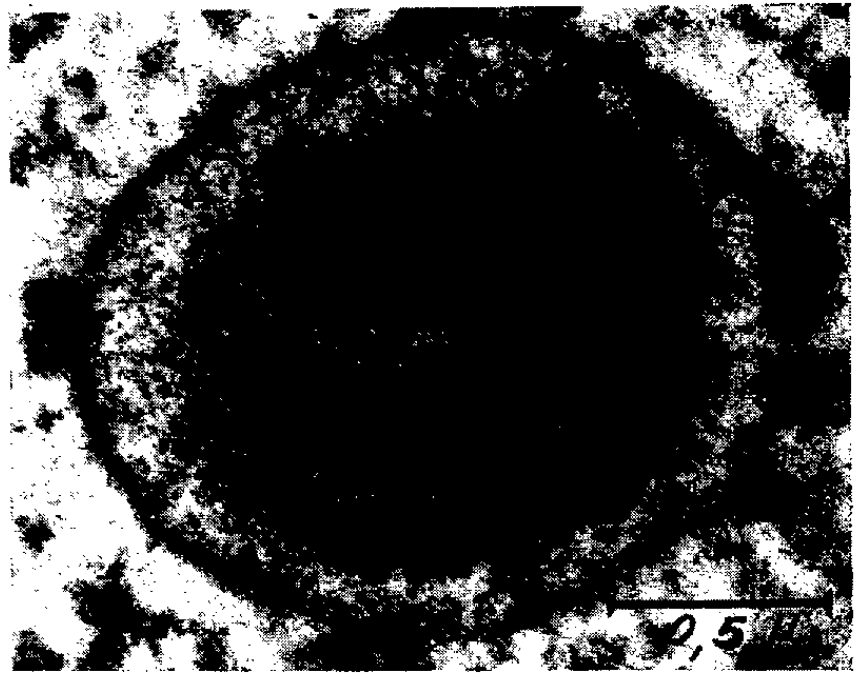


Fig. 7.

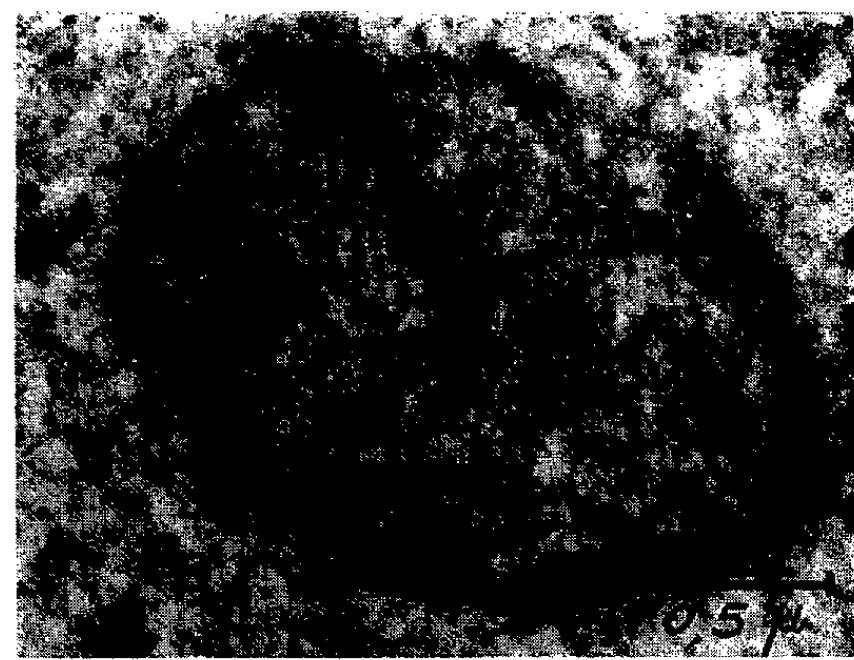


Fig. 8.

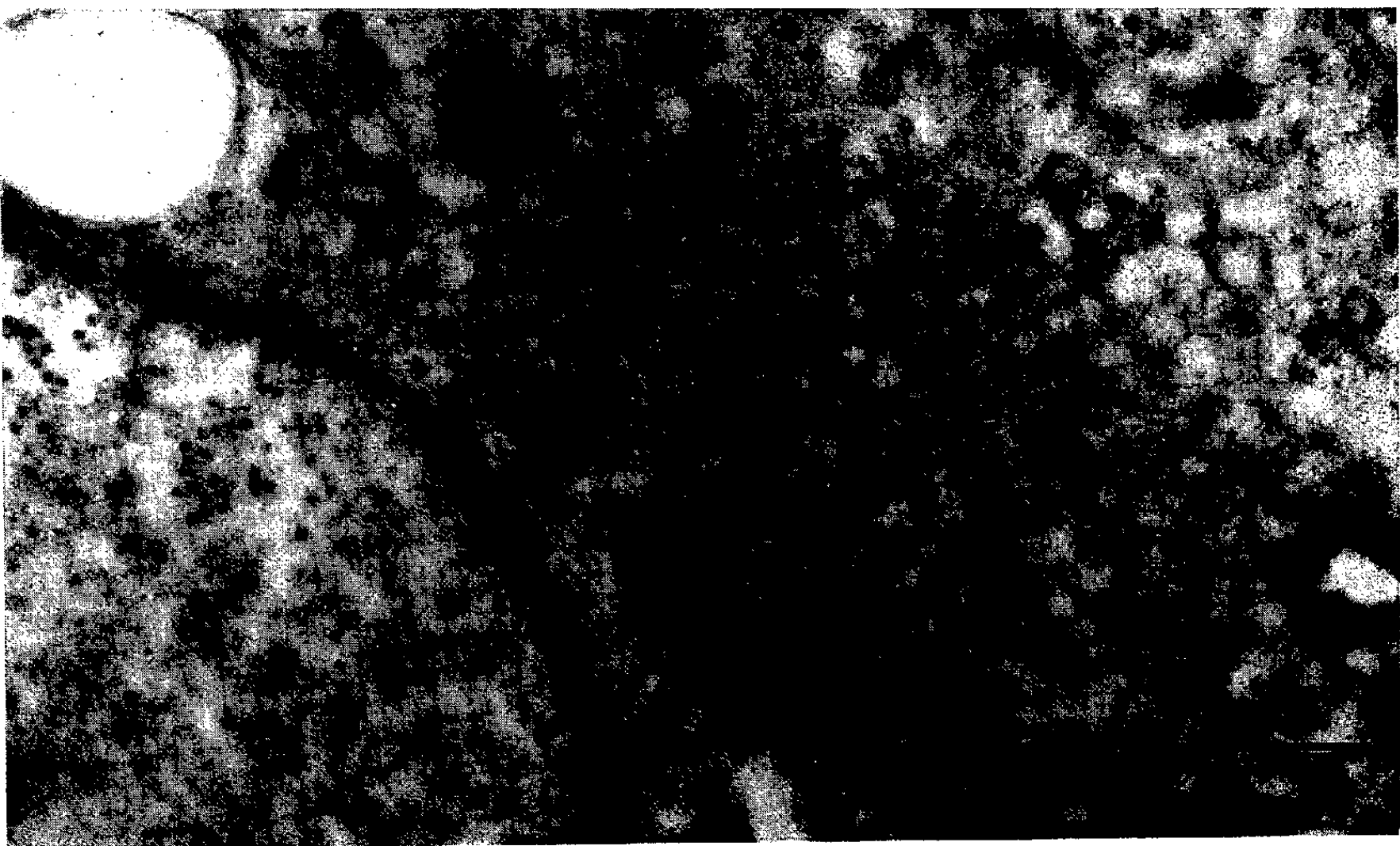


Fig. 9.

Des particules intranucléaires identiques aux nôtres, ont été vues par Banfield et coll. de l'Institut du Cancer de Bethesda ⁽¹¹⁾. D'autre part, le surnageant de nos cultures a provoqué une hémagglutination à 5° C avec les hématies de cobaye et du hamster, signes caractéristiques pour le virus du Polyome ⁽¹²⁾. D'autres virus hémagglutinants de la souris (souche GD 7, de Theiler, EMC virus) dont la taille est comparable à celle de nos particules, n'agglutinent pas les hématies du hamster. Il paraît donc assez probable que les particules mises en évidence dans nos cultures soient identifiables au virus du Polyome.

Cependant, il existe des divergences entre nos observations et celles de Kahler et coll. ⁽¹³⁾ qui, se basant sur la méthode de l'ombrage, indiquent un diamètre du virus variant entre 40 et 45 m μ . De plus, les particules — virus mis en évidence en coupes ultrafines dans des tumeurs de glandes salivaires de souris, ayant servi à isoler des souches de polyoma-virus, ont une ultrastructure très différente et leur taille (75 à 110 m μ) est très supérieure aux particules montrées dans ce travail ⁽¹⁴⁾.

Enfin, autre fait contradictoire, le surnageant de cultures, contenant l'agent infectieux, perd son pouvoir oncogène s'il est filtré par des membranes d'une porosité moyenne de 43 et de 77 m μ ⁽⁵⁾.

L'analyse ultrastructurale des tumeurs variées, provoquées par l'injection de surnageant de cultures infectées par le virus du Polyome devrait permettre l'identification définitive de cet agent.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) Avec la collaboration technique de M^{me} J. Arnoult et M^{lle} J. Villaudy.

(2) S. E. STEWART, E. B. EDDY et N. BORGÈSE, *J. Nat. Cancer Inst.*, 20, n° 6, 1958, p. 1223-1243.

(3) E. B. EDDY, S. E. STEWART, R. YOUNG et G. B. MIDER, *J. Nat. Cancer Inst.*, 20, n° 4, 1958, p. 747-761.

(4) E. B. EDDY, S. E. STEWART, M. F. STANTON et J. M. MARCOTTE, *J. Nat. Cancer Inst.*, 22, 1959, p. 161-171.

(5) E. B. EDDY, S. E. STEWART et W. BERKELEY, *Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 98, 1958, p. 848-854.

(6) La souche nous a été transmise par le Docteur Tournier, Hôpital Claude Bernard.

(7) H. L. FEBVRE, J. HAREL et J. ARNOULT, *Bull. Cancer*, 44, 1957, p. 92-105.

(8) W. BERNHARD, *Cancer Research*, 18, 1958, p. 491-509.

(9) P. TOURNIER, F. CATHALA et W. BERNHARD, *Presse Médicale*, 52, 1957, p. 1230-1235.

(10) R. DOURMASHKIN et B. DUPERRAT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3133.

(11) W. G. BANFIELD, C. J. PAWE et D. C. BRINDLEY, *J. Nat. Cancer Inst.*, 1959 (sous presse).

(12) E. B. EDDY, W. P. ROWE, J. W. HARTLEY, S. E. STEWART et R. J. HUEBNER, *Virology*, 6, 1958, p. 290-291.

(13) H. KAHLER, W. P. ROWE, B. J. LLOYD et J. W. HARTLEY, *J. Nat. Cancer Inst.*, 22, 1959, p. 647-657.

(14) W. BERNHARD et L. GROSS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 160.

(Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine.)

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1959.

(Suite).

La terre incendiée. Essai d'agronomie comparée, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT. Nîmes, Ateliers Brugnier, 1938; 1 vol. 25 cm.

Roger Ducamp 1861-1938, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT. Montpellier, s. d.; 1 fasc. 24,5 cm.

Quelques aspects de l'absentéisme, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT. Montpellier, Ch. Déan, 1940; 1 fasc. 24,5 cm.

Extraits du *Bulletin de l'Académie des sciences et lettres de Montpellier*, 1941 : *Les Urédinées corbiculées*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 1942 : *A propos de liège primaire. — Parallèle entre l'évolution de la génétique et l'évolution de la chimie. — Géographie de la génération P. — Légumineuses et graminées*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 1942 : *Un cas typique de zonation ripicole d'un ruisseau à régime torrentiel*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, G. BLANCHET; 1943 : *La continuité biologique*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 1944 : *Trois plantes intéressantes*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, P. RENAUD; 1948-1955, nos 78-81 : *Solifluction et forêt méditerranéenne. Relation et interprétation de quelques observations nouvelles*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 9 tirages à part 25 cm.

Extraits des *Annales des Epiphyties*; t. VIII, fasc. I, 1942; t. IX, 1943; t. X, 1944; t. XIII, 1947 : *Notes de pathologie végétale*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT. Paris, Imprimerie nationale; 4 fasc. 27,5 cm.

Le clone chromosomique, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT. Montpellier, 1943; 1 fasc. multicopié 27 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société mycologique de France*; 1943 : *L'évolution des foyers de contamination et son intérêt biogéographique*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; t. LXIV, fasc. 1-2, 1948 : *Glanes phytopathologiques (Hyphales)*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; t. LXV, fasc. 1-2, 1949 : *A propos de Puccinia Laguri-Chamaemoly R. Maire*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, G. BLANCHET; t. LXV, fasc. 3-4, 1949 : *Quelques Micromycètes parasites intéressants du Sud de la France*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, J.-P. BARRY; 4 tirages à part 25 cm.

L'Euphorbia taurinensis Allioni à Montpellier, par G. BLANCHET, GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, 1945; 1 feuillet 25 cm.

Préfloraison accrochante des Roquettes, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT. Albi, s. d.; 1 feuille 25 cm.

Extraits de la *Revue de Mycologie*; t. XI, nos 2-3, 1946 : *A propos des Urédosores fimbriés du Puccinia allii (D. C) Rud.*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; t. XVII, fasc. I, 1952 : *Un précurseur de la théorie mycorhizienne : A. Condamy (1879)*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; t. XXII, fasc. I, 1957 : *Les problèmes généraux de phytopathologie dans le cadre de la parasitologie générale*, par GEORGES KUHNHOLTZ-

LORDAT; 1958 : *De l'observation clinique en pathologie végétale*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 4 fasc. 24 cm.

La biologie des mauvaises herbes de la vigne dans ses rapports avec les façons culturales en Languedoc méditerranéen, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, in *Revue de viticulture*, vol. 93, n° 9, 1947; 1 extrait 27 cm.

Ambiance forestière et végétation. Les ravins à Scolopendres de la Montagne-Noire héraultaise, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, in *Revue des eaux et forêts*. Paris, Berger Levrault, 1947; 1 fasc. 23 cm.

Extraits de *La feuille des naturalistes*; 1947 : *La menthe sylvestre et sa rouille*. — *Une station à parasites, Départ de l'Hérault, rivière du Bitoulet, vallée de Lamalou-les-Bains*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 1948 : *Contribution à la biologie de Valeriana tripteris L.*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 1951 : *Une attaque hypophylle du blanc de chêne*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 1952 : *Les abus de la systématique morphologique*. — *Contribution à l'étude de la végétation dans ses rapports avec les phénomènes de l'eau*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 6 extraits 25 cm.

De la différenciation sous l'action de l'acide 2 méthyl-4 chlorophénoxiacétique (M. C. P. A.), par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, J.-P. BARRY, in *Annales agronomiques*, n° 4. Paris, Dunod, 1948; 1 fasc. 24 cm.

L'homologie et son application à la cartographie, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, in *C. R. Som. Séances Soc. Biog.*, t. 25, n° 221, 1948; 1 extrait 25 cm.

Extraits des *P. V. de l'Académie d'agriculture de France*; 1948 : *Le champ, le troupeau et la forêt en costière nîmoise*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 1951 : *La statistique au service des régions naturelles*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 1953 : *Présentation de cartes*. — *La chaîne de la qualité en matière de délimitation viticole*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 1953 : *Réception de M. Kuhnholz-Lordat membre non résident*; 1954 : *Les bois en matière de délimitation de vignobles*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 6 extraits 21,5 cm.

La chaîne du vin, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, in *Consommateur*, 1949; 1 feuille 24 cm.

Lettres à Lordat (à propos de singes), par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT. Largentière, Ardèche, Imprimerie Humbert et Fils, 1950; 1 fasc. 23 cm.

A propos de X Conyza mixta Fonc. et Neyr., par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, in *Le monde des plantes*, n° 269, 1950; 1 extrait 12 cm.

Extraits de *B. T. I.*, n° 54, 1950 : *L'affinité des géniteurs*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; n° 61, 1951 : *Histoire et géographie. Les côtes du Dropt*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; n° 67, 1952 : *Schéma de l'évolution régressive des pâturages des Monts de l'Espinouse (Hérault)*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; n° 70, 1952 : *L'état des sections et la cartographie parcellaire des aires d'appellation*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; 4 extraits 27 cm.

Contribution à la mise en valeur de la costière du Gard, par BORDAS, G. KUHNHOLTZ-LORDAT, LONG, MARCELIN, MARRES, NÈGRE. Préface de J. M. GATHERON, in *Collection de la Région-Pilote du Bas-Rhône*, n° 2. Nîmes, 1949-1952; 1 vol. 25 cm.

Précis de phytogénétique, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT. Préface de PIERRE-PAUL GRASSÉ. Paris, Masson, 1952; 1 vol. 21 cm.

Évolution de la végétation des landes gasconnes d'après les amplitudes biologiques de quelques espèces à pouvoir dynamique élevé, par J. P. BARRY, P. BERNAUX, CH. BOUCHET,

GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, P. RENAUD. Extrait des *Annales agronomiques*, n° 5, 1952; 1 fasc. 28 cm.

Cartographie parcellaire et économie rurale, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT. Extrait du n° 3 du *Bulletin de la Société française d'économie rurale*, 1952; 1 tirage à part 27 cm.

La rouille du Peucedanum cervaria L. La Peyrouse,* par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT. Extrait du *Bulletin de la Société botanique suisse*, t. 62, 1952. Berne, Imprimerie Büchler; 1 fasc. 23 cm.

Les deux rouilles du Compagnon blanc Melandryum album (Mill.) Garcke, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, in *Uredineana*. Paris, Paul Lechevalier, 1953; 1 fasc. 25 cm.

Sur deux myosotis colonisateurs de graviers, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, in *Cahier des naturalistes, Bull. des N. P.*, n. s. 8, 1953; 1 feuille 25 cm.

Extraits de la *Revue forestière française*; n° 12, 1953 : *Le vocabulaire de l'économie rurale et la cartographie parcellaire. La forêt*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT; n° 12, 1954 : *L'équilibre agro-sylvo-pastoral est-il irrémédiablement compromis dans la garrigue méditerranéenne*, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, P. RENAUD, J. P. BARRY; 2 fasc. 24 cm.

Hommage au professeur G. Kuhnholz-Lordat. Extrait des *Annales de l'École nationale d'agriculture de Montpellier*, t. XXIX, fasc. III et IV, 1954; 1 vol. 27 cm.

Semis et phytosociologie ou de la nécessité de connaître l'origine des semis pour établir des associations par comparaison biométrique de relevés floristiques, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT. Extrait du *Bulletin technique d'information des ingénieurs des Services agricoles*, n° 84, 1954. Paris; 1 tirage à part 27 cm.

Le Fourré-galerie à Paliurus spina-christi Mill. et Pyrus amygdaliformis Villars, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, in *Angewandte Pflanzensoziologie*, Bd 1, 1954; 1 extrait 24 cm.

Présence du végétal, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT in *Bulletin de la Société de botanique et de zoologie congolaises*, n° 27, 1954; 1 fasc. 25 cm.

L'écologie, travail d'équipe. Leçon inaugurale du cours d'écologie et protection de la nature prononcée le 7 décembre 1956, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, in *Bulletin du Muséum*, 2^e série, t. XXIX, n° 1, 1957; 1 fasc. 24 cm.

L'écran vert, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, in *Mémoires du Muséum national d'histoire naturelle*, nouvelle série, série B, *Botanique*, t. IX, fasc-unique. Paris, éditions du Muséum, 1958; 1 vol. 27,5 cm.

Influence néfaste des feux pastoraux dans la région méditerranéenne, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, in *Science et nature*, n° 31, janvier-février 1954. Paris, au Muséum; 1 fasc. 27 cm.

La cartographie de la végétation et les services qu'elle peut rendre à l'Agronome, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT, in *Cahier des ingénieurs agronomes*, n° 132, 1959; 1 tirage à part 27 cm.

Connaissance des Temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs pour l'an 1960, publié par le BUREAU DES LONGITUDES. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 vol. 24 cm.

(A suivre.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 JUILLET 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS

M. JEAN TIMMERMANS adresse en hommage à l'Académie le premier volume de son Ouvrage : *The Physico-chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*. Ce volume est intitulé : *Two organic Compounds (without Hydroxyl Derivatives)*.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

- 1^o DENIS I. DUVEEN et ROGER HAHN. *Deux lettres de Laplace à Lavoisier*.
- 2^o V^e Salon international de la Chimie. Paris, 18-29 juin 1959. *Catalogue officiel*.
- 3^o Chimie et Industrie. *Conférence internationale des arts chimiques*, 18-29 juin 1959.
- 4^o U. S. Atomic Energy Commission. United States at Geneva 1958. *2nd International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*.
- 5^o Univerzitet u Beogradu. Građevinski Fakultet (Faculté du Génie civil). *Zbornik geodetskog Instituta*. n^o 1.

ÉLECTIONS, COMMISSIONS, PRÉSENTATIONS, DÉLÉGATIONS.

Sur la proposition de M. CAMILLE SOULA, Président du Comité National français des sciences physiologiques, MM. LÉON BINET, Membre de l'Académie, et DANIEL CORDIER sont désignés pour représenter la France dans le Conseil de l'UNION INTERNATIONALE DES SCIENCES PHYSIOLOGIQUES.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur une nouvelle réaction colorée sensible de l'anion borique et son application au microdosage du bore dans les milieux biologiques.* Note (*) de MM. **RENÉ FABRE**, **RENÉ TRUHAUT** et **NGUYEN PHU LICH**.

Des traces d'anions boriques font virer le « SPADNS », en milieu sulfurique concentré et en présence d'acide et d'anhydride acétiques, du jaune orangé au rouge violet (maximum d'absorption à 590 m μ). Cette réaction colorée originale peut être appliquée au microdosage spectrophotométrique du bore dans les milieux biologiques après minéralisation par calcination vers 550° en présence d'acétate de magnésium. La séparation du bore par distillation sous forme de borate de méthyle ne s'impose que dans des cas exceptionnels (échantillons riches en fluor par exemple).

Ayant comme objectif l'étude de la répartition dans l'organisme et du rythme de défixation du bore au cours des intoxications à long terme par différents dérivés, minéraux ou organiques, de cet élément, il nous fallait disposer d'une méthode de dosage suffisamment sensible, spécifique et précise et applicable aux milieux biologiques. Depuis que G. Bertrand et H. Agulhon ⁽¹⁾ ont démontré que le bore est constamment présent dans la matière vivante et que certaines applications des dérivés de ce métalloïde ont posé aux toxicologues le problème de sa recherche dans les matières alimentaires ou dans les humeurs ou produits d'excrétion des sujets professionnellement exposés, de très nombreux travaux ont été effectués sur sa détermination quantitative.

En dehors du papier de curcuma utilisé par les auteurs précédemment cités, divers réactifs colorés, parmi lesquels il faut surtout mentionner l'alizarinesulfonate de sodium, la quinalizarine, l' $\alpha.\alpha'$ -dianthrimide, le carmin et le chromotrope 2 B ⁽²⁾, subissent, en milieu sulfurique concentré, des modifications de teinte, en présence de traces d'anions boriques, et ont, par suite, été employés pour le microdosage du bore. Les recherches que nous avons effectuées nous ont montré que le maximum de sensibilité était obtenu, dans les conditions où nous nous sommes placés, avec le chromotrope 2 B, en présence d'acide sulfurique, d'anhydride acétique et d'acide acétique, selon Basset et Martin ⁽³⁾.

Mais, en réfléchissant au mécanisme de ces diverses réactions colorées, nous avons été amenés à examiner l'action des anions boriques, dans des conditions analogues, sur un autre colorant azoïque, dérivé, comme le chromotrope 2 B, de l'acide chromotropique, en l'espèce l'acide (*p*-sulphénylazo) 2-dihydroxy 1.8-naphtalène disulfonique-3.6, dit « SPADNS », antérieurement utilisé par deux d'entre nous ⁽⁴⁾ pour le microdosage

titrimétrique du fluor. Les essais effectués seront analysés plus en détail dans un Mémoire ultérieur et, dans cette Note, nous nous bornerons à dégager des résultats obtenus les faits essentiels :

1° 2 ml de solution de SPADNS à 0,05 g pour 100 ml dans l'acide sulfurique concentré, additionnés de 6 ml d'un mélange à V. E. d'acide acétique cristallisable et d'anhydride acétique, extemporanément préparé, virent, en présence de traces d'anions boriques, du jaune orangé au rouge violet. La mise en solution des anions boriques est effectuée à l'aide de 2 ml du réactif suivant, dit « de dilution », préconisé par Basset et Martin ⁽³⁾ dans le cas de l'utilisation du chromotrope 2 B :

Chlorhydrate d'hydroxylamine pour analyse à 6 g pour 100 ml dans l'eau distillée obtenue dans un appareil en acier inoxydable ou mieux dans un appareil en quartz.....	150 ml
Hydrazine hydratée pour analyse (solution à 99 % environ).....	2 »
Acide acétique cristallisable pour analyse, q. s. p.....	1000 »

Le rôle de l'hydroxylamine et de l'hydrazine est de supprimer l'interférence éventuelle des anions oxydants (nitrique, chromique, permanganique, vanadique, etc.).

2° La coloration se développe presque instantanément et atteint son maximum en 30 à 35 mn à la température ordinaire, conservant son intensité au moins pendant 48 h en flacon bouché.

3° La courbe d'absorption du milieu réactionnel où s'est formé le complexe coloré présente deux maximums dans le spectre visible, situés respectivement à 415 et 590 m μ ; ce dernier, possédant la densité optique la plus élevée, est utilisé pour le dosage spectrophotométrique. Le témoin ajusté à 100 % de transmission est constitué par 2 ml de réactif de dilution traité dans les mêmes conditions que ci-dessus.

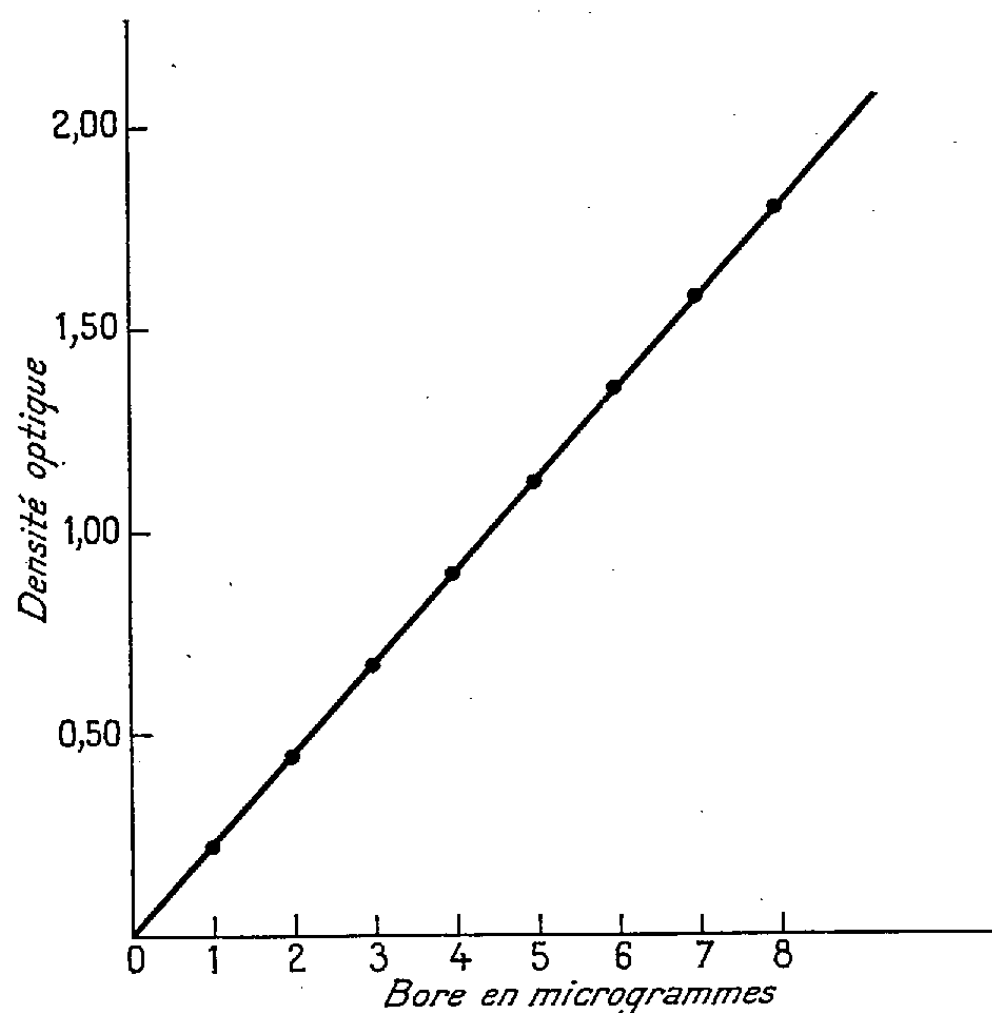
4° Dans les conditions où nous nous sommes placés, la sensibilité de la réaction colorée est d'environ quatre fois plus forte que celle obtenue avec le chromotrope 2 B dans les conditions indiquées par Basset et Martin ⁽³⁾.

5° L'intensité de la coloration est rigoureusement proportionnelle à la concentration en bore pour des quantités de cet élément dans la prise d'essai allant de 0 à 8 μ g (0 à 4 μ g seulement dans le cas du chromotrope 2 B). Au-delà de ce taux, il convient de diluer avec la solution acétique d'hydroxylamine et d'hydrazine.

6° Parmi les ions communément rencontrés dans les minéralisats d'échantillons biologiques, seuls les anions F^- pourraient éventuellement interférer, en augmentant l'absorption, si leur dose dans la prise d'essai atteignait 20 μ g. Les cations Cr^{+++} , Al^{+++} , Fe^{+++} ne gênent que pour des doses respectives de 50, 150 et 1000 μ g dans la prise d'essai, doses qui sortent nettement des limites normales. Les anions Cl^- et PO_4^{---} n'interfèrent pas. Des erreurs par excès peuvent résulter de la propriété qu'ont certains verres (type Pyrex) de céder du bore en milieu même faiblement alcalin. Il faut donc utiliser des appareils en quartz, aussi bien pour la

minéralisation que pour toute opération analytique effectuée en milieu alcalin. Cette remarque vaut pour la conservation de certains réactifs pour laquelle nous avons employé des flacons en polyéthylène.

Pour l'application de la réaction colorée aux milieux biologiques, la principale difficulté est de réaliser la destruction des matières organiques et la transformation en borates sans pertes, pertes pouvant résulter, entre autres, du facile entraînement de l'acide borique par la vapeur d'eau, ce qui contre-indique l'utilisation des méthodes faisant appel aux acides oxydants. C'est pourquoi nous nous sommes adressés aux techniques de minéralisation en présence d'agents fixateurs alcalins ou alcalino-terreux. Après divers essais, nous avons retenu, dans ce but, l'acétate de magnésium, utilisé dans des conditions analogues à celles antérieurement préconisées par deux d'entre nous (⁴), pour le microdosage du fluor dans les milieux biologiques.



Courbe d'étalonnage (spectrophotomètre Jobin et Yvon « Maroc », cuves de 1 cm, $\lambda = 590 \text{ m}\mu$).

Les échantillons à analyser sont pesés dans un creuset en quartz (prise d'essai de l'ordre de 2 g pour les organes et le sang), puis, lorsqu'il s'agit d'organes, divisés finement. On leur ajoute ensuite, en mélangeant avec soin, 10 ml par gramme de solution aqueuse à 10 % en poids d'acétate de magnésium. Après évaporation à sec au bain de sable, on calcine au four à moufle vers 550° jusqu'à obtention de cendres blanches. Dans la presque totalité des cas, on peut effectuer directement le microdosage du bore sur ce résidu de minéralisation. On le dissout alors dans 20 ml de réactif « de dilution » et l'on pratique ensuite la réaction colorée. Après une évaluation colorimétrique approximative qui indique la dilution à faire pour avoir, dans 1 ml, une dose de bore ne dépassant pas 4 μg , on effectue

le dosage spectrophotométrique à 590 m μ en se reportant à une courbe d'étalonnage obtenue, dans les mêmes conditions, avec une solution titrée d'acide borique. La technique, ainsi appliquée, permet de doser jusqu'à 0,2 μ g de bore avec une précision de l'ordre de 3 % comme nous avons pu nous en assurer par de nombreuses analyses pratiquées sur des échantillons biologiques renfermant des quantités connues de bore.

Dans certains cas spéciaux (échantillons riches en fluor par exemple), il est indiqué de procéder à une séparation préalable du bore présent dans le résidu de minéralisation par distillation sous forme de borate de méthyle selon le principe de Gooch ⁽³⁾ repris par Bertrand et Agulhon ⁽⁴⁾. Il faut alors remplacer l'acétate de magnésium comme agent fixateur par l'oxyde de calcium et effectuer une opération témoin. Nous reviendrons sur ce point dans un Mémoire ultérieur.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) G. BERTRAND et H. AGULHON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4^e série, 7, 1910, p. 90-99 et *Comptes rendus*, 157, 1913, p. 1433.

(2) Voir Bibliographie dans G. MARTIN et M. MAES, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 1178-1182.

(3) M. BASSET et G. MARTIN, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 337-341. Cf. également G. MARTIN, *ibid.*, 36, 1954, p. 719-729.

(4) R. FABRE, R. TRUHAUT et J. BERNUCHON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 504.

(5) F. A. GOOCH, *Amer. Chem. J.*, 9, 1887, p. 23-33.

(Laboratoire de Toxicologie et d'Hygiène industrielle
de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Intégration d'un ensemble de fonctions caractéristiques par rapport à un paramètre.* Note (*) de M. ALAIN RUEGG, transmise par M. Georges Darmon.

H. Löffel ⁽¹⁾ a établi un énoncé concernant l'intégration d'un ensemble de fonctions caractéristiques (f. c.) $\{\varphi_\omega(t)\}$ dont les éléments dépendent d'une manière continue du paramètre $\omega (a \leq \omega \leq b)$. Ce résultat peut être généralisé de la façon suivante :

THÉORÈME 1. — Soit : a. $\varphi_\omega(t)$ une f. c. pour chaque valeur réelle de ω ; b. $\varphi_\omega(t)$ une fonction mesurable B en ω pour chaque t fini; c. $V(\omega)$ une fonction de répartition (f. r.); d. $F_\omega(x)$ la f. r. associée à $\varphi_\omega(t)$. Alors

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_\omega(t) dV(\omega)$$

est aussi une f. c. correspondant à la f. r.

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_\omega(x) dV(\omega).$$

La démonstration se base sur le fait que

$$F(x, \omega) = \int_{-\infty}^{\omega-0} F_{\omega'}(x) dV(\omega')$$

définit une f. r. des deux variables x et ω , dont $F(x)$ et $V(\omega)$ sont les deux f. r. marginales et $F_\omega(x)$ l'une des deux f. r. conditionnées. L'existence de l'autre f. r. conditionnée $V_x(\omega)$ permet d'établir l'égalité

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_\omega(t) dV(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{itx} dF(x),$$

valable pour chaque t réel.

En remplaçant l'axe réel R par un ensemble quelconque Ω de paramètres, on arrive à l'extension suivante :

THÉORÈME 2. — Soit Ω un ensemble, \mathfrak{A} un corps de Borel défini sur Ω et μ une mesure de probabilité sur \mathfrak{A} . Soit $N \in \mathfrak{A}$ un ensemble de mesure μ zéro, et $D \subset R$ un ensemble dense par rapport à R . A chaque élément $\omega \in \Omega$, on fait correspondre une fonction complexe $\varphi_\omega(t)$ ($-\infty < t < +\infty$), telle

que : a. $\varphi_\omega(t)$ est une f. c. pour chaque $\omega \in \Omega - N$; b. $\varphi_\omega(t)$ est une fonction mesurable (\mathfrak{A}) en ω pour tout $t \in D$. Alors $\varphi(t) = \int_\Omega \varphi_\omega(t) d\mu$ est aussi une f. c., et sa f. r. est $F(x) = \int_\Omega F_\omega(x) d\mu$.

Pour un Ω quelconque, l'existence d'une f. r. conditionnée n'est pas assurée ⁽²⁾. Cependant, la définition descriptive des fonctions mesurables permet d'établir la relation

$$(R) \quad \int_\Omega \left(\int_R f(x) dF_\omega(x) \right) d\mu = \int_R f(x) dF(x)$$

valable sous certaines conditions restrictives pour un $f(x)$ mesurable B ⁽³⁾. Le théorème 2 se démontre en posant $f(x) = e^{ix}$.

Désignons respectivement par $m_\omega^{(k)}$ et $m^{(k)}$ les moments et par $a_\omega^{(k)}$ et $a^{(k)}$ les moments absolus d'ordre k des lois $F_\omega(x)$ et $F(x)$, et par $\varphi_\omega^{(k)}(t)$ et $\varphi^{(k)}(t)$ les $k^{\text{ièmes}}$ dérivées par rapport à t de $\varphi_\omega(t)$ et $\varphi(t)$. Avec ces notations, on peut formuler le

THÉORÈME 3. — Si $a_\omega^{(n)}$ existe pour presque tout $\omega \in \Omega$ et représente une fonction intégrable (μ) en ω , alors les expressions $a^{(k)}$, $m^{(k)}$ et $\varphi^{(k)}(t)$ existent pour tout $k \leq n$ et se calculent par les relations

$$a^{(k)} = \int_\Omega a_\omega^{(k)} d\mu, \\ m^{(k)} = \int_\Omega m_\omega^{(k)} d\mu \quad \text{et} \quad \varphi^{(k)}(t) = \int_\Omega \varphi_\omega^{(k)}(t) d\mu.$$

La démonstration se base encore sur la relation (R), en mettant pour $f(x)$ successivement les fonctions $|x|^k$, x^k et $x^k e^{itx}$.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1964.

⁽²⁾ P. R. HALMOS, *Duke Math. J.*, 8, 1941.

⁽³⁾ H. ROBBINS, *Ann. Math. Stat.*, 19, 1948.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Isomorphie entre les domaines temporel et spectral d'un processus vectoriel, régulier.* Note (*) de M. PESI MASANI, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Nous démontrons que sous l'isomorphie entre les domaines temporel et spectral d'un processus vectoriel, faiblement stationnaire et régulier, le vecteur d'innovation correspond à l'inverse du facteur de rang maximal de la fonction génératrice, déterminée dans la Note précédente (1).

1. Nous avons démontré (2), 7.7 (b), que la distribution spectrale \mathbf{F} d'un processus stochastique (P. S.), vectoriel de dimension q , faiblement stationnaire et régulier, est absolument continue et

$$(1.1) \quad \mathbf{F}'(e^{i\theta}) = \Phi(e^{i\theta}) \Phi^*(e^{i\theta}), \quad \text{p. p.}$$

où Φ est la fonction génératrice. Puisque \mathbf{F} est absolument continue nous pouvons définir l'espace $\mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$ (des fonctions matricielles $q \times q$ à carré sommable par rapport à la mesure spectrale \mathbf{F}) comme contenant toutes les Ψ pour lesquelles $\Psi \mathbf{F}' \Psi^* \in \mathbf{L}_1$ sur $C = [|z| = 1]$. Pour Ψ , $\mathbf{X} \in \mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$ soit

$$(1.2) \quad (\Psi, \mathbf{X})_{\mathbf{F}} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \Psi \mathbf{F}' \mathbf{X}^* d\theta, \quad \|\Psi\|_{\mathbf{F}} = \sqrt{\text{trace}(\Psi, \Psi)}.$$

Il s'ensuit aisément de (1.1) que

$$(1.3) \quad \Psi \in \mathbf{L}_{2,\mathbf{F}} \Leftrightarrow \Psi \Phi \in \mathbf{L}_2; \quad \|\Psi\|_{\mathbf{F}} = \|\Psi \Phi\|,$$

où $\|\cdot\|$ réfère à la norme de \mathbf{L}_2 par rapport à la mesure de Lebesgue.

Évidemment $\mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$ est un espace vectoriel avec le produit scalaire trace (\cdot, \cdot) . Rosanov (3) a démontré qu'il est complet bien que le rang de P. S. ne soit pas maximal, selon un point de vue différent du nôtre. Cependant, ce résultat découle aisément du théorème donné dans notre Note précédente (1). En effet, soit $(\Psi_n)_n^\infty$ une suite satisfaisant à la conditions de Cauchy en $\mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$. Alors par (1.3) $(\Psi_n \Phi)_n^\infty$ est une suite satisfaisant à la même condition en \mathbf{L}_2 et possède donc une limite $\mathbf{X} \in \mathbf{L}_2$. D'après (1), 3.1,

$$\Psi_n \Phi \mathbf{J} = \Psi_n \Omega \sqrt{\mathbf{G}} \mathbf{J} = \Psi_n \Phi,$$

où \mathbf{G} est la matrice d'erreur (de rang ρ), et \mathbf{J} la matrice de projection sur le contredomaine de l'opération $\sqrt{\mathbf{G}}$. En prenant la limite nous obtenons [cf. (1), 1.5]

$$\mathbf{X} = \mathbf{X} \mathbf{J} = \mathbf{X} \mathbf{H} \sqrt{\mathbf{G}} = \mathbf{X} \mathbf{H} \Omega^{-1} \Phi.$$

Donc $\lim_{n \rightarrow \infty} \Psi_n \Phi = \mathbf{X} \mathbf{H} \Omega^{-1} \Phi$ en \mathbf{L}_2 et d'après (1.3) $\lim_{n \rightarrow \infty} \Psi_n = \mathbf{X} \mathbf{H} \Omega^{-1}$ en $\mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$. Ceci donne le

1.4. THÉORÈME. — $\mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$ est un espace de Hilbert avec le produit scalaire trace_I(\cdot, \cdot).

2. Ce dernier théorème nous permet d'établir le théorème suivant de Rosanov [cf. (3), th. 5] généralisant le résultat du Mémoire de N. Wiener et de l'auteur (4), 4.6-4.8, pour le rang maximal :

2.1. THÉORÈME. — Si $\psi = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=-n}^n \mathbf{A}_k^{(n)} \mathbf{f}_k$ en \mathfrak{M}_∞ [cf. (1), § 1], alors

$\Psi = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=-n}^n \mathbf{A}_k^{(n)} e^{kit} \mathbf{f}_k$ en $\mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$. Cette correspondance entre ψ et Ψ est une isomorphie de \mathfrak{M}_∞ dans $\mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$, pour laquelle si χ correspond à \mathbf{X} nous avons $(\psi, \chi) = (\Psi, \mathbf{X})_{\mathbf{F}}$. (Ici nous ne distinguons pas deux fonctions de $\mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$ qui ne diffèrent que sur un ensemble de mesure- \mathbf{F} nulle.)

Ceci posé, nous affirmons le

2.2. THÉORÈME. — Soit Ω comme dans (1), 3.1, de sorte que

$$\Phi = \Omega \sqrt{\mathbf{G}}, \quad \Omega \in \mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}^{0+}, \quad \Omega_+(0) = \mathbf{I}.$$

Alors $\Omega^{-1} \in \mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$ et correspond à l'innovation \mathbf{g}_0 .

Démonstration. — Puisque $\mathbf{g}_0 \in \mathfrak{M}_\infty$, il y a une fonction $\mathbf{W} \in \mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$ qui correspond à \mathbf{g}_0 . D'après (1.2),

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-kit} \mathbf{F}' \mathbf{W} d\theta = (e^{-kit} \mathbf{I}, \mathbf{W})_{\mathbf{F}}.$$

Donc par (1), (1.3), (1.7), $\mathbf{F}' \mathbf{W}^* = \Phi \mathbf{G}$ et alors d'après (1), 3.1, $\mathbf{W} \Omega \mathbf{G} = \mathbf{G}$. Par (1), (1.6) ceci entraîne $\mathbf{W} \Phi = \sqrt{\mathbf{G}}$. Ainsi par (1.3),

$$\|\mathbf{W} - \Omega^{-1}\|_{\mathbf{F}} = \|(\mathbf{W} - \Omega^{-1}) \Phi\| = 0.$$

Donc \mathbf{W} et Ω^{-1} ne peuvent différer que sur un ensemble de mesure- \mathbf{F} nulle, c'est-à-dire que $\mathbf{W} = \Omega^{-1}$ en $\mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$.

C. Q. F. D.

Le dernier théorème nous permet de montrer que l'isomorphie citée dans 2.1 est de \mathfrak{M}_∞ sur $\mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$. Pour cela nous emploierons le lemme suivant, dont la démonstration d'après (1), 1.5 est manifeste :

2.3. LEMME. — Soit $\Psi \in \mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$ et \mathbf{A}_k le $k^{\text{ième}}$ coefficient de Fourier de la fonction $\Psi \Phi \in \mathbf{L}_2$ [cf. (1.3)]. \mathbf{H} étant comme dans (1), 1.5, nous avons

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\sum_{k=-n}^n \mathbf{A}_k \mathbf{H} e^{kit} \right) \Omega^{-1} = \Psi, \quad \text{en } \mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}.$$

Considérons à présent la paire

$$\Psi_n = \left(\sum_{k=-n}^n \mathbf{A}_k \mathbf{H} e^{kit} \right) \Omega^{-1}, \quad \psi_n = \sum_{k=-n}^n \mathbf{A}_k \mathbf{H} \mathbf{g}_{-k}.$$

D'après 2.2, il résulte que la fonction $\Psi_n \in \mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$ correspond au vec-

teur $\psi_n \in \mathfrak{M}_\infty$. Puisque

$$\sum_{-\infty}^{\infty} |\mathbf{A}_k \mathbf{H} \sqrt{\mathbf{G}}|_{\mathbb{E}}^2 = \sum_{-\infty}^{\infty} |\mathbf{A}_k|_{\mathbb{E}}^2 < \infty$$

et $\mathbf{g}_m \perp \mathbf{g}_n$, il s'ensuit que ψ_n possède une limite en \mathfrak{M}_∞ . Mais, d'après 2.2, Ψ_n converge vers Ψ en $\mathbf{L}_{2,\mathbb{F}}$. Ceci montre que Ψ correspond à $\psi \in \mathfrak{M}_\infty$.
Donc

2.4. THÉORÈME. — *L'isomorphie citée dans 2.1 est de \mathfrak{M}_∞ sur $\mathbf{L}_{2,\mathbb{F}}$.*

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) P. MASANI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 360.

(2) N. WIENER et P. MASANI, *Acta Math.*, 98, 1957, p. 111-150.

(3) I. A. ROSANOV, *Uspehi Math. Nauk*, 13, n° 2, 1958, p. 93-142.

(4) N. WIENER et P. MASANI, *Acta Math.*, 99, 1958, p. 93-137.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Influence des nombres de Weber et de Reynolds sur la dispersion des jets liquides à grande vitesse.* Note (*) de M. **JACQUES DODU**, transmise par M. Henri Villat.

Une étude expérimentale précise de la dispersion des jets liquides dans l'air montre que, dans la gamme des essais réalisés, l'influence du nombre de Reynolds est trop faible pour être mise en évidence, tandis que l'influence du nombre de Weber semble prépondérante.

Si un jet liquide à grande vitesse, issu d'un injecteur convergent, à symétrie axiale, pénètre dans l'air immobile, il se disperse à partir d'une section de diamètre minimum, dite section contractée. La surface libre du jet fluctue, et dans chaque section, on peut définir statistiquement un rayon *apparent* moyen ⁽¹⁾, dont l'évolution en fonction de l'abscisse de la section caractérise la dispersion du jet. Pour une distance limitée (quelques

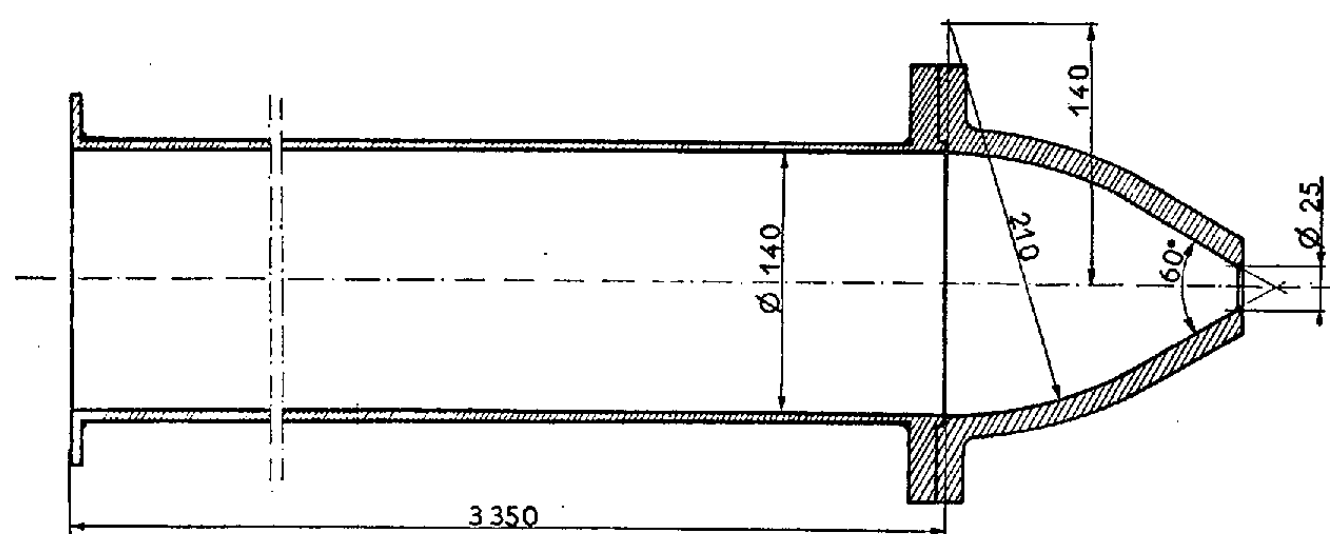


Fig. 1.

dizaines de diamètres de la section contractée) et dans le cas où, en première approximation, la variation du rayon apparent, en fonction de l'abscisse, peut être considérée comme linéaire, nous définissons l'angle de dispersion α comme l'angle que fait avec l'axe moyen du jet, la droite qui représente cette variation. On considère alors un jet issu d'un injecteur dont la géométrie est caractérisée par un ensemble de longueurs l_i ; il est formé d'un liquide de masse spécifique ρ , de viscosité μ , de tension superficielle σ et il est animé, à la section contractée, d'une vitesse moyenne U . Dans ces conditions, et en adoptant le diamètre $d_c = 2r_c$ de la section contractée comme repère d'échelle, on peut mettre la dépendance adimensionnelle de α sous la forme $\text{tg} \alpha = f(l_i/d_c, R, W)$ dans laquelle $R = Ud_c/(\mu/\rho)$ et $W = U/(\sqrt{\sigma/(\rho d_c)})$ sont choisis comme nombre de Reynolds et nombre de Weber du jet. Si la géométrie est invariable, la loi de la dispersion se simplifie suivant : $\text{tg} \alpha = f(R, W)$. Sur cette base, une étude expérimentale, au cours de laquelle on a réalisé des valeurs indépendantes des paramètres R et W , a été entreprise à l'aide de la méthode de mesure décrite dans ⁽¹⁾.

L'injecteur utilisé est représenté par la figure 1. Dans un premier essai, le liquide était une eau, ayant en unités C. G. S., les valeurs caractéristiques : $\rho = 1,00$, $\mu = 0,012$, $\sigma = 76$. Dans un second essai, on a quintuplé la viscosité en dissolvant une quantité convenable de sucre dans l'eau, et l'on a obtenu les valeurs : $\rho = 1,12$, $\mu = 0,061$, $\sigma = 74$. Dans les deux cas, le diamètre de la section contractée était de 2,30 cm et la vitesse variait de 960 à 3 840 cm/s.

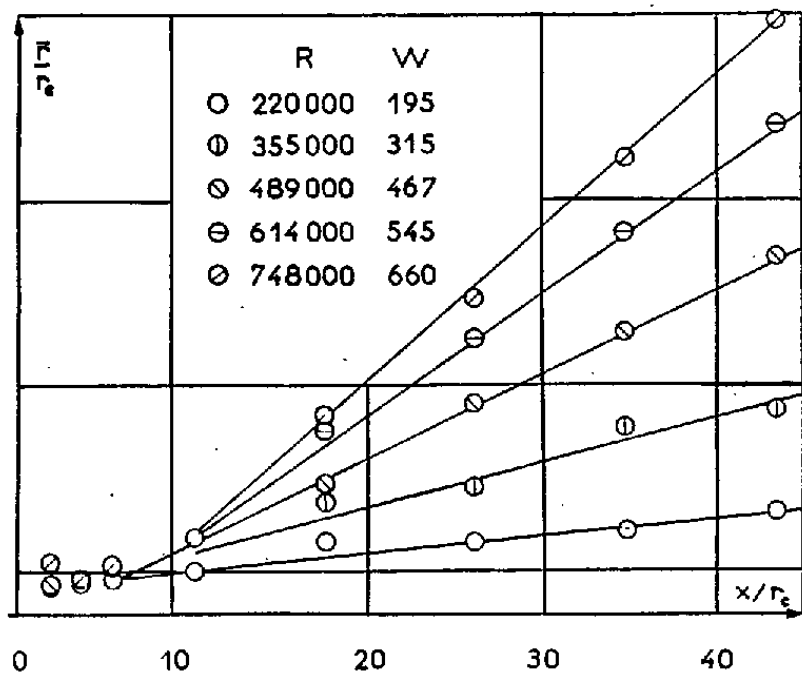


Fig. 2.

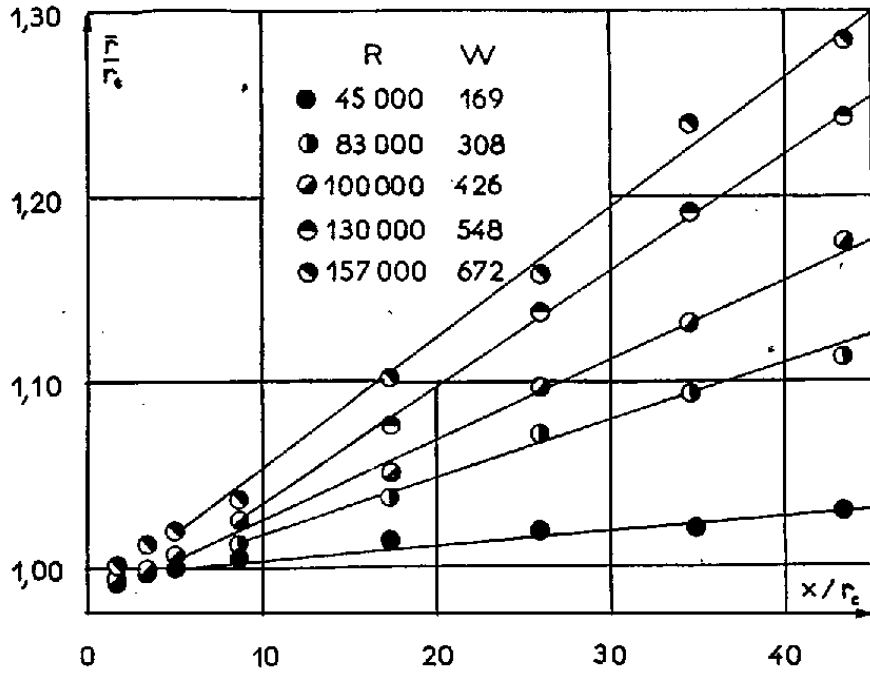


Fig. 3.

La figure 2 relative à l'eau, et la figure 3 relative à la solution sucrée, représentent l'évolution du rayon apparent moyen réduit, \bar{r}/r_c , en fonction de l'abscisse réduite, x/r_c . Les courbes sont approximativement rectilignes et, compte tenu des coefficients et intervalles de confiance choisis ⁽¹⁾, on peut déterminer graphiquement leurs pentes à $\pm 5 \%$ près; ces pentes sont indiquées sur le plan R, W de la figure 4.

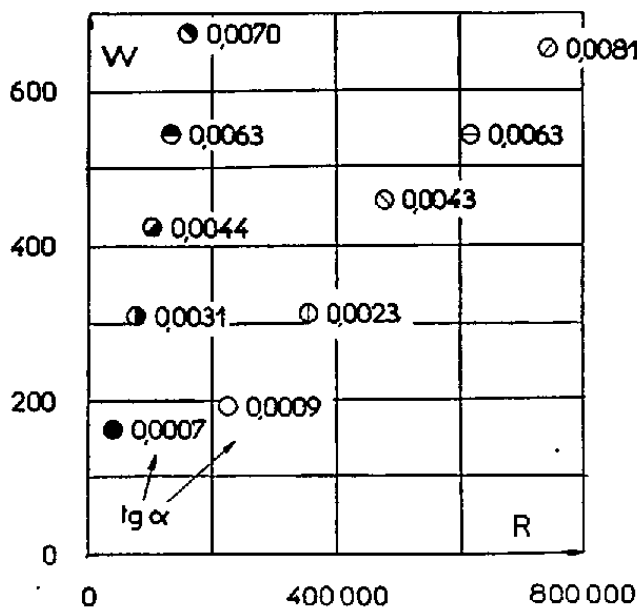


Fig. 4.

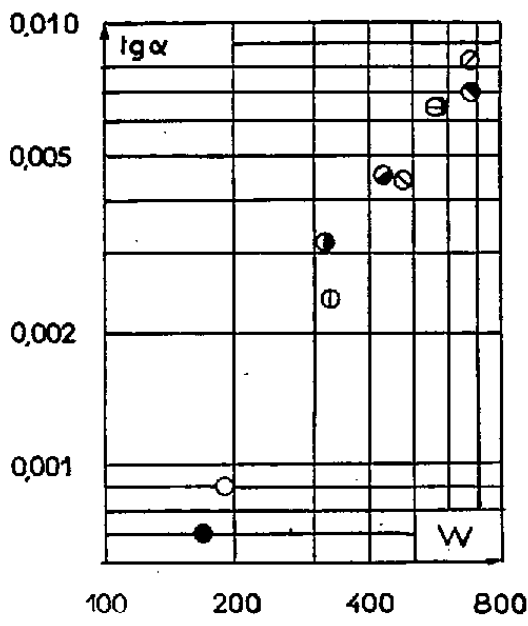


Fig. 5.

De l'examen de cette figure, il résulte que, dans la gamme des essais, la variation de la dispersion des jets due au nombre de Reynolds est inférieure à l'incertitude de la détermination de cette dispersion. Par contre,

l'influence du nombre de Weber semble fortement prépondérante; si elle existait seule, d'après la figure 5, la valeur de $\operatorname{tg} \alpha$ serait proportionnelle à une puissance de W assez voisine de 2. Ces résultats ne concordent pas avec les conclusions énoncées par d'autres auteurs ⁽²⁾, ⁽³⁾.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

⁽¹⁾ J. DODU, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 363.

⁽²⁾ P. OGUEY et M. MAMIN, *Bull. tech. Suisse romande*, 70, 1944, n° 21, p. 265-277 et n° 22, p. 281-291.

⁽³⁾ P. OGUEY, M. MAMIN et F. BAATARD, *Bull. tech. Suisse romande*, 77, 1951, n° 4, p. 37-47 et n° 5, p. 53-64.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides,
Université de Grenoble.)

CHALEUR. — *Étude de la combustion du méthane sur platine par exploration de la couche limite.* Note (*) de M. FRANÇOIS CABANNES et M^{lle} YVONNE THIBAUT, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le mécanisme de la combustion du méthane sur le platine est complexe et l'importance respective des réactions en phase homogène et hétérogène est mal connue.

Depuis les travaux de Langmuir sur la combustion catalytique de l'hydrogène au contact de fil de platine, plusieurs auteurs ont étudié la combustion catalytique de différents gaz (H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , etc.), et l'on sait en particulier que le mécanisme de la combustion catalytique du méthane diffère de celui de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone ⁽¹⁾.

L'étude de ce mécanisme par les techniques calorimétriques ⁽¹⁾, ⁽²⁾ avec des fils ou des rubans de platine conduit parfois à des interprétations délicates. L'utilisation des procédés d'étude de la couche limite le long d'une plaque de platine placée dans un courant d'air chargé d'hydrogène a permis à G. Ribaud et P. Valentin ⁽³⁾ de mettre facilement en évidence une réaction en phase hétérogène aux basses températures et une réaction en phase homogène aux températures les plus élevées. Cette étude ⁽⁴⁾ a permis de connaître l'importance des deux types de réaction et de préciser la notion d'activité catalytique; les phénomènes de diffusion jouent un rôle très important et dépendent des conditions aérodynamiques de l'expérience.

Nous avons repris les mêmes techniques en les appliquant à l'étude de la combustion du méthane.

Dans un courant d'air contenant une faible proportion de méthane, une plaque de platine est placée parallèlement à la direction du vent. La plaque peut être chauffée par effet Joule jusqu'à plus de $1400^\circ C$. La vitesse de l'air en dehors de la couche limite est comprise entre 5 et 15 m/s, le nombre de Reynolds Re_x au point où sont faites les mesures est inférieur à $3 \cdot 10^4$, dans ces conditions l'écoulement est laminaire comme on le vérifie expérimentalement et la convection naturelle ne le perturbe pas.

L'exploration de la couche limite est faite à 3 cm du bord d'attaque, soit avec une sonde aplatie de 2 mm de large et 0,2 mm d'épaisseur totale pour les mesures de vitesse et de concentration, soit avec un couple thermo-électrique Pt-Pt-10 % Rh de 0,1 mm de diamètre tendu parallèlement à la plaque pour les mesures de températures. Les concentrations ont été mesurées avec un analyseur infrarouge type O. N. E. R. A.

Le comportement du méthane diffère notablement de celui de l'hydrogène.

La combustion catalytique (en phase hétérogène) débute lorsque la

température atteint 600°C . [La concentration de méthane étant $c_0 = 0,04$, cette valeur correspond à celles de Davies ⁽¹⁾.]

Cette combustion catalytique est incomplète quelle que soit la température. (Notons qu'il faut chauffer préalablement la plaque vers 1400°C dans le mélange air-méthane pour rendre le platine actif.)

L'activité catalytique du platine, caractérisée par le gradient de concentration sur la plaque, semble diminuer quand la température augmente.

Les figures 1 et 2 représentent les répartitions de température et de concentration dans la couche limite pour une vitesse d'écoulement $u_0 = 10\text{ m/s}$ et une concentration $c_0 = 0,04$.

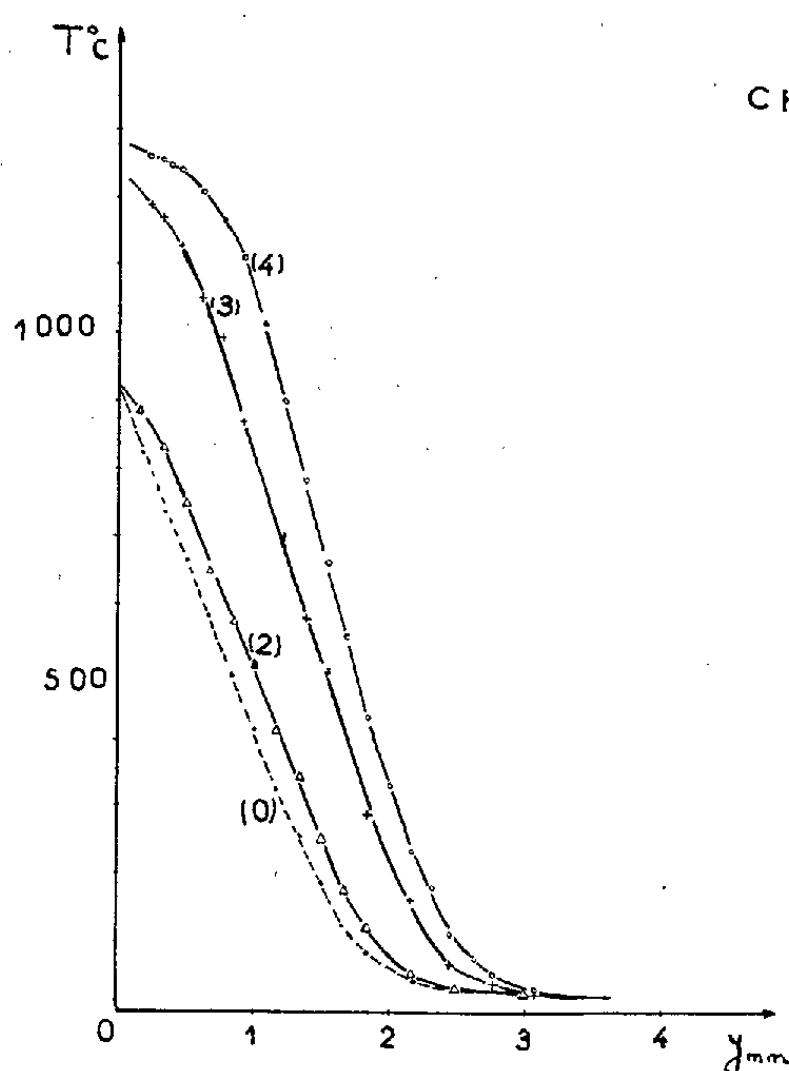


Fig. 1.

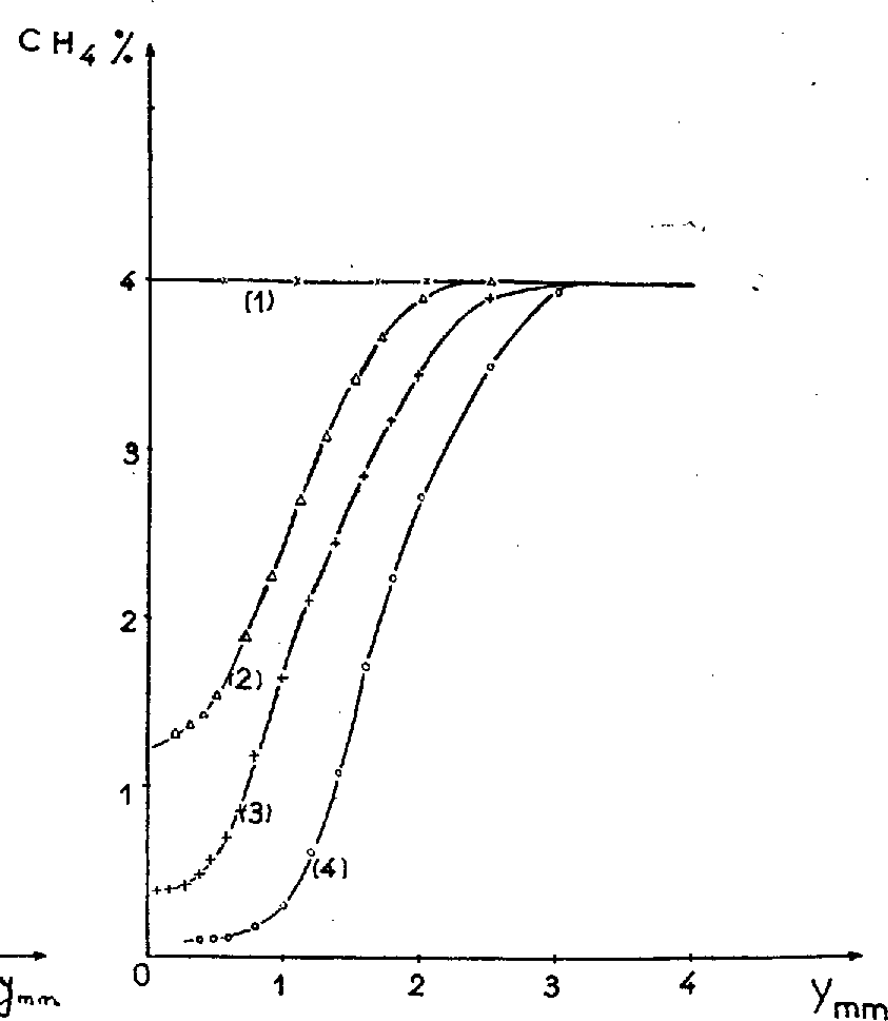


Fig. 2.

Considérons la courbe 2 de la figure 2, correspondant à une température de plaque de 920°C .

La combustion sur la plaque n'est pas complète, le gradient de concentration sur la plaque n'est pas nul, c'est-à-dire que des molécules de méthane viennent brûler en phase hétérogène sur la plaque, la concavité vers le haut de la courbe des concentrations au voisinage de la plaque indique que des molécules brûlent aussi en phase homogène. La réaction en phase homogène apparaît aussi sur la courbe 2 de la figure 1 : pour une même température de plaque, la température en un point de la couche limite est plus élevée lorsque l'air contient du méthane que lorsqu'il est pur (courbe 0), cette élévation de température ne peut être due qu'à la réaction en phase homogène.

Considérons maintenant la courbe 3 de la figure 2 : elle présente au

voisinage de la plaque une concavité plus forte montrant que la réaction en phase homogène est plus importante, par contre le gradient de concentration sur la plaque est beaucoup plus petit, c'est-à-dire que peu de molécules brûlent sur la plaque. La courbe 4 donne des résultats semblables.

Naturellement si la température dépasse 1300°C le méthane brûle entièrement en phase homogène et la réaction en phase hétérogène ne joue plus aucun rôle.

Lorsqu'on suit une courbe de répartition de concentration à partir de la frontière de la couche limite, on observe d'abord un profil de diffusion, la courbe présentant sa concavité vers le bas (la vitesse de réaction en phase homogène est négligeable), lorsqu'on atteint un point où la température est de l'ordre de 700°C , la courbe présente un point d'inflexion, à partir de ce point la vitesse de réaction en phase homogène devient prépondérante.

Cette valeur de la température d'initiation de la réaction en phase homogène diffère assez peu de celle de la température d'initiation en phase hétérogène, contrairement à ce qu'on observe pour l'hydrogène, c'est pourquoi dans le cas du méthane la réaction en phase hétérogène n'existe jamais seule et l'activité catalytique du platine est difficile à définir.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(1) W. DAVIES, *Phil. Mag.*, 21, 1936, p. 513.

(2) P. DEVORE, C. EYRAUD et M. PRETTRE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1200.

(3) G. RIBAUD et P. VALENTIN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 463.

(4) P. VALENTIN, non publié.

CRYOMÉTRIE. — *Cryométrie d'oxydes métalliques dans le fluorure de sodium.* Note (*) de MM. ALI SEYYEDI et GEORGES PETIT, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le but du présent travail est d'étudier les cryométries de certains oxydes métalliques dans le fluorure de sodium.

Le fluorure de sodium fut choisi parce que, d'une part, possédant une structure (ionique) pratiquement identique à celle du chlorure de sodium, mais une température de fusion différente et, d'autre part, une structure différente de celle de la cryolithe, mais une température de fusion voisine. Il était ainsi possible d'étudier l'action de la température sur les manifestations cryométriques d'une même substance, dissoute dans deux solvants structuralement très voisins (ClNa et FNa) et, à la même température, l'action de la structure du solvant sur ces mêmes manifestations.

Ces parallélismes étaient possibles, les cryométries dans le chlorure de sodium et la cryolithe ayant déjà été effectuées par Harrison ⁽¹⁾, Rolin ⁽²⁾, ⁽⁴⁾ et G. Petit ⁽³⁾.

Les résultats, dans leur ensemble, étaient intéressants à comparer des points de vue : *a.* du pouvoir solvant; *b.* de l'allure de la courbe cryométrique en représentation de Raoult à molarité voisine de la limite.

Le pouvoir solvant du fluorure de sodium, quoique plus élevé que celui du chlorure de sodium est cependant beaucoup moindre que celui de la cryolithe.

Ainsi pour des oxydes tous solubles dans ce dernier solvant on peut noter que les oxydes de magnésium, glucinium, titane, silicium, insolubles dans le chlorure de sodium le sont dans le fluorure de sodium, quoique assez faiblement pour les oxydes de magnésium et de glucinium.

Les oxydes de zirconium et de thorium sont insolubles dans le fluorure de sodium.

Les constantes du solvant trouvées sont : $L_f = 7717$ cal/mol, $T_f = 1268^\circ$ K, $\nu = 1/3$, $S_f = 2$, constante cryométrique = 17,5.

Les résultats obtenus traduits dans le diagramme de Raoult et pour une dilution élevée furent les suivants (fig. 1).

Oxydes alcalins et alcalino-terreux. — L'oxyde de lithium OLi_2 donne une horizontale pour 3 particules. Les oxydes alcalino-terreux donnent une courbe issue de $\nu = 2$ pour $m = 0$, horizontale pour OBa et OSr , s'affaissant pour OCa . On voit là un rapport entre l'allure de la courbe cryométrique et la positivité du métal, déjà signalée par G. Petit ⁽³⁾.

Oxydes de métaux trivalents. — Nous avons étudié les oxydes de lanthane, bore, yttrium (l'alumine est très peu soluble).

Les résultats généraux sont analogues à ceux déjà trouvés dans la

cryolithe (³). L'oxyde de lanthane donne 5 particules à la limite avec décroissance vers un palier pour 3 particules. L'oxyde de bore donne une quasi-horizontale pour 2 particules, l'oxyde d'yttrium peu soluble tend vers 3 particules à la limite.

Cette étude est très importante car nous préciserons dans une autre publication qu'elle doit précéder l'étude de la coupure de l'anion correspondant (cas des métaborates).

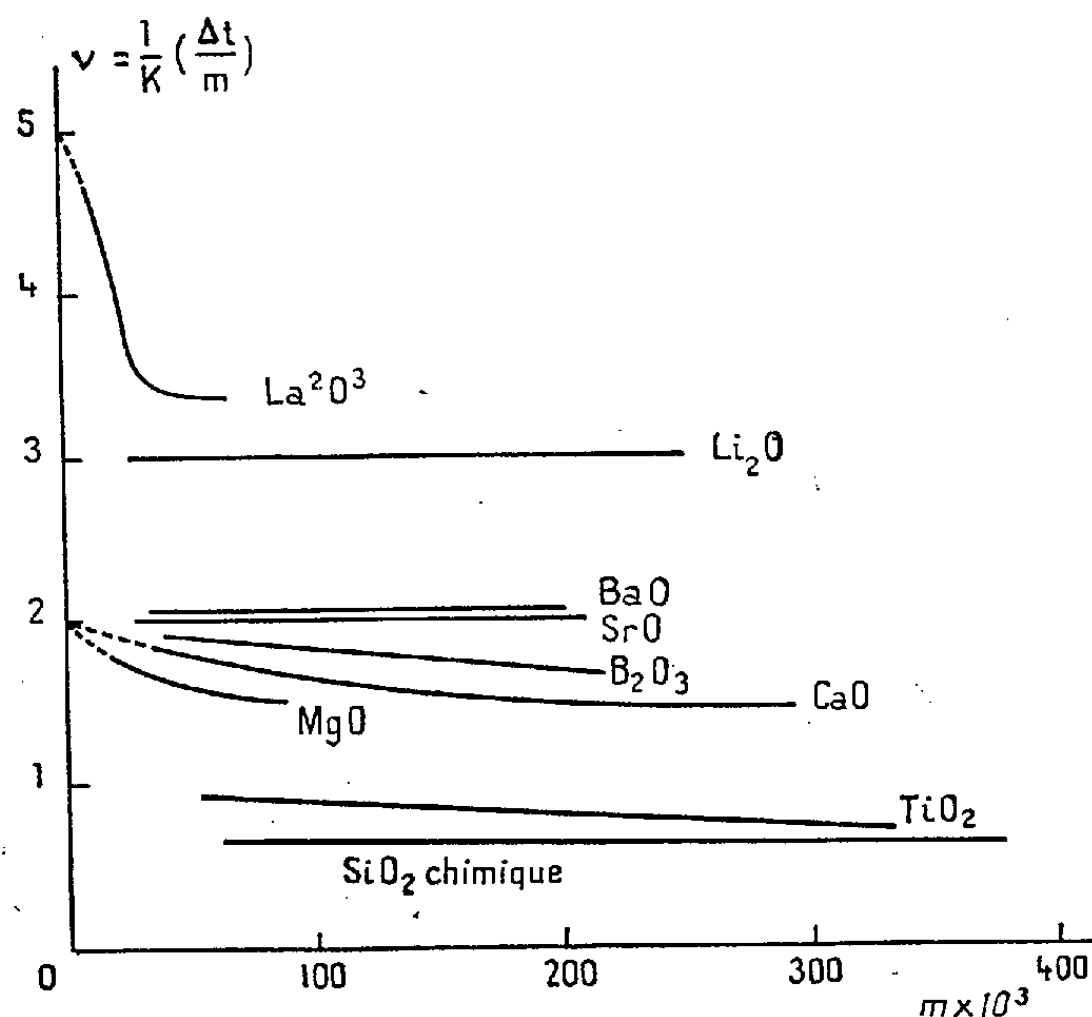


Fig. 1. — Résultats cryométriques.
 $(1/K) (\Delta t/m)$ représente, à la limite de dilution infinie, le nombre de particules du corps dissous étrangères au solvant.

Oxydes d'éléments tétravalents. — Les oxydes de silicium et de titane donnent des courbes décroissantes à partir d'une particule.

On retrouve pour la silice l'anomalie signalée par Rolin dans la cryolithe : la silice chimique donnant une valeur pour v plus faible que celle donnée par la silice du quartz.

En résumé, sauf pour les deux derniers oxydes, les divergences entre le chlorure de sodium et la cryolithe résident essentiellement dans une différence de pouvoir de dissolution, les courbes cryométriques étant analogues dans les deux cas. Il n'est pas observé, dans leurs allures, la différence essentielle à laquelle on pouvait s'attendre comme une conséquence de la différence de structure des solvants.

Entre les fluorure et chlorure de sodium résident des différences relativement assez légères dans le pouvoir solvant, mais par contre des différences dans les allures des courbes cryométriques d'autant plus grandes

qu'on s'écarte plus des métaux alcalins par la positivité et la valence, mais nulles pour l'oxyde de lithium et de baryum.

Ainsi la seule différence structurale du solvant influe surtout sur le pouvoir de dissolution, mais peu sur les manifestations osmotiques du corps dissous. La différence thermique agit sans doute sur le pouvoir solvant, mais surtout sur l'allure des courbes cryométriques lorsque la liaison n'est pas très ionique.

Il est, suivant nous, intéressant de noter la constance des propriétés cryométriques d'une liaison très ionique en fonction de la température.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(¹) HARRISON, *Thèse de Doctorat d'Université*, Paris, 1955.

(²) ROLIN, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques (Annales de Physique*, Masson, Paris, 1950).

(³) G. PETIT, *Bull. Soc. Chim.*, n° 1, 1956.

(⁴) ROLIN, *Congrès du Centenaire de l'Aluminium*, édité par l'Aluminium français, Paris.

FERROÉLECTRICITÉ. — *Analogie d'un phénomène ferroélectrique avec un phénomène ferromagnétique : atténuation de l'hystérésis ferroélectrique par polarisation orthogonale.* Note (*) de MM. YVES ANGEL et JEAN BONNEFOUS, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

1. Certains auteurs ⁽¹⁾, ⁽²⁾ ont étudié le phénomène d'hystérésis ferromagnétique et son comportement quand on superpose au champ magnétique alternatif, un autre champ magnétique continu, orthogonal au précédent. La parenté formelle entre les phénomènes électrostatiques et magnétiques suggère de répéter, avec un échantillon ferroélectrique, l'expérience de superposition de deux champs orthogonaux déjà faite avec un ferrite. Cette expérience montre qu'il y a effectivement commande de la constante diélectrique par le champ électrique continu orthogonal au champ alternatif.

2. Les substances étudiées sont des céramiques de titanates de baryum et de strontium ($\text{Ti O}_3 \text{ Ba}_x, \text{Sr}_{1-x}$) ferroélectriques à la température ordinaire, sous forme de plaquettes de 1 mm d'épaisseur environ. On a fait régner, à l'intérieur de ces plaquettes :

— un champ électrique continu à peu près uniforme, parallèle à la grande dimension de la plaquette (direction dite « longitudinale »);

— un champ électrique alternatif à 50 c/s dans le sens de l'épaisseur de la plaquette (direction dite « transversale »).

La coexistence de ces deux champs, approximativement orthogonaux dans la plus grande partie du volume de la plaquette, représente l'une des difficultés de l'expérience. Elle a été résolue par le moyen suivant :

Sur les deux grandes faces de la plaquette on a métallisé deux séries de bandes parallèles, en regard les unes des autres. Entre les électrodes ainsi constituées on a appliqué des différences de potentiel comprenant chacune :

— une composante continue progressant arithmétiquement d'une bande à la suivante, les deux bandes en regard étant au même potentiel;

— une composante alternative appliquée entre l'ensemble des électrodes d'une face et l'ensemble des électrodes de l'autre.

Les notations adoptées sont :

E_L pour le champ électrique continu longitudinal;

E_T et D_T pour le champ et le déplacement électrique alternatif et transversal à l'échantillon.

Pour un champ E_L uniforme et constant, on trace le cycle d'hystérésis $D_T = f(E_T)$.

3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — La présence de E_L modifie la relation

entre D_T et E_T indépendamment du signe de E_L . Il y a encore cycle d'hystérésis; la disposition classique des petits cycles à l'intérieur des grands est conservée, mais on constate que :

Si E_L croît à partir de zéro, le déplacement D_T rémanent décroît, le champ électrique coercitif décroît, l'aire du cycle d'hystérésis décroît notablement.

Le tableau qui suit donne les valeurs des champs électriques choisis pour faire l'expérience. On a déduit du tracé des cycles les valeurs du déplacement électrique rémanent, du champ électrique coercitif, de l'aire des cycles et de la constante diélectrique moyenne pour une amplitude d'oscillation de 8 460 et 3 630 V/cm. La constante diélectrique initiale est déduite de la fréquence de résonance d'un circuit qui a pour capacité celle de l'échantillon étudié.

1° $E_{T\max} = 8\,460$ V/cm.

E_L (V/cm)...	0.	2 000.	5 400.	7 000.	12 600.	16 600.
D_T (C/m ²) rémanent...	$218 \cdot 10^{-4}$	$158 \cdot 10^{-4}$	$112 \cdot 10^{-4}$	$87 \cdot 10^{-4}$	$52 \cdot 10^{-4}$	$35 \cdot 10^{-4}$
E_T (V/cm) coercitif...	941	873	806	773	672	605
Aire cycle (unité arbitraire).....	950	762	657	568	406	301
$\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_0}$ moyenne).....	7 800	7 300	6 800	6 280	5 470	5 010
$\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_0}$ initiale.....	4 010	4 380	4 125	4 010	3 625	3 355

2° $E_{T\max} = 3\,630$ V/cm.

E_L (V/cm)...	0.	2 200.	4 000.	6 900.	11 000.	16 200.
D_T (C/m ²) rémanent...	$172 \cdot 10^{-4}$	$106 \cdot 10^{-4}$	$66 \cdot 10^{-4}$	$40 \cdot 10^{-4}$	$26 \cdot 10^{-4}$	$20 \cdot 10^{-4}$
E_T (V/cm) coercitif...	806	685	604	564	403	282
Aire cycle (unité arbitraire).....	998	757	556	359	256	244
$\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_0}$ moyenne.....	13 000	11 050	9 220	8 200	6 760	6 140
$\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_0}$ initiale.....	4 010	4 370	4 230	4 020	3 755	2 440

Les cycles sont tracés avec une méthode oscilloscopique.

Ces données numériques sont encore incomplètes.

On peut supposer qu'avec des champs E_L plus intenses le phénomène d'hystérésis disparaîtrait et que la relation $D_T = f(E_T)$ tendrait à devenir linéaire ainsi qu'il a été constaté dans les expériences correspondantes sur le ferromagnétisme ⁽²⁾.

Un examen de ce point sera possible quand on aura résolu divers problèmes technologiques d'application de tensions élevées.

4. En ce qui concerne le comportement du phénomène quand la tempé-

rature varie, nous avons constaté que l'intervention de E_L dans la relation entre D_T et E_T , observée à la température du laboratoire, s'affaiblit progressivement et disparaît lorsqu'on chauffe l'échantillon jusqu'à la température de Curie. L'effet d'une polarisation orthogonale semble donc bien lié au caractère ferroélectrique de la matière étudiée.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(¹) F. J. BECK et J. M. KELLY, *J. Appl. Phys.*, 19, 1948, p. 551.

(²) Y. ANGEL et G. A. BOUTRY, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 384.

MAGNÉTISME. — *Sur les constantes de Hall des couches minces de nickel.*

Note (*) de MM. GUY GOUREAUX et ANTOINE COLOMBANI, présentée par M. Gustave Ribaud.

A partir des résultats expérimentaux concernant les mesures sous vide de l'effet Hall des couches minces de nickel ⁽¹⁾ nous avons pu déduire des renseignements relatifs au comportement des constantes magnétiques R_0 et R_1 .

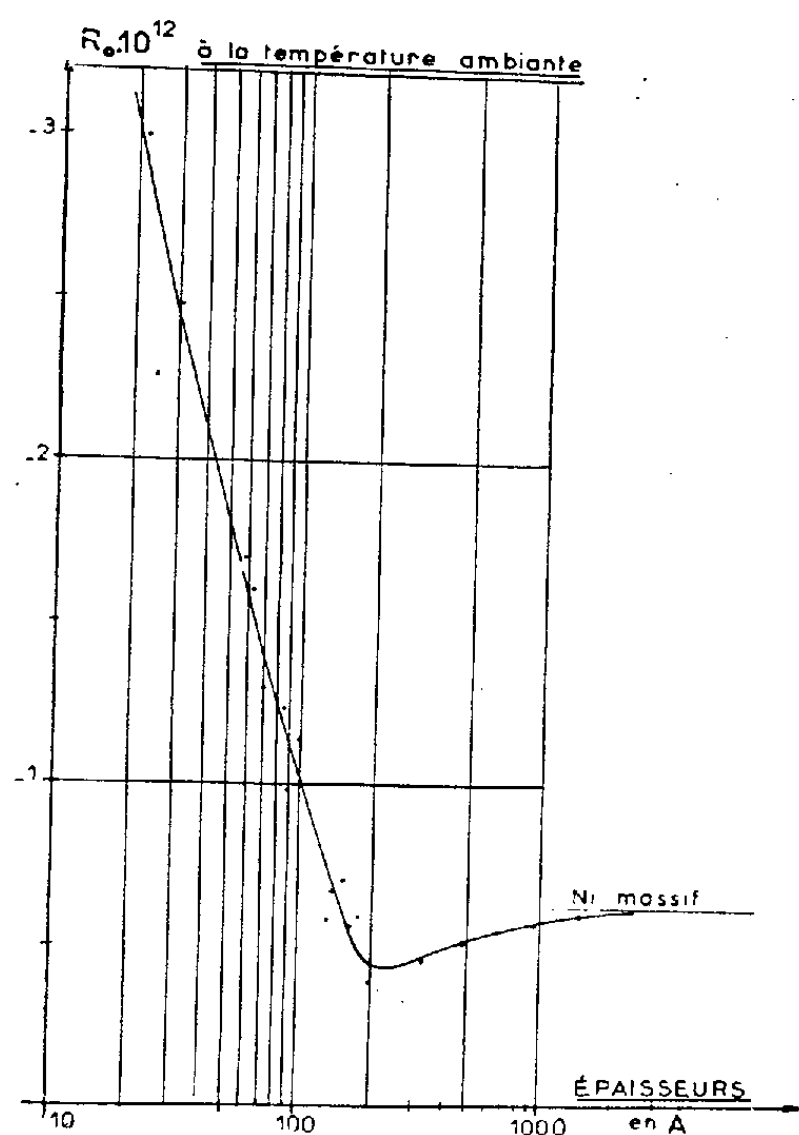


Fig. 1.

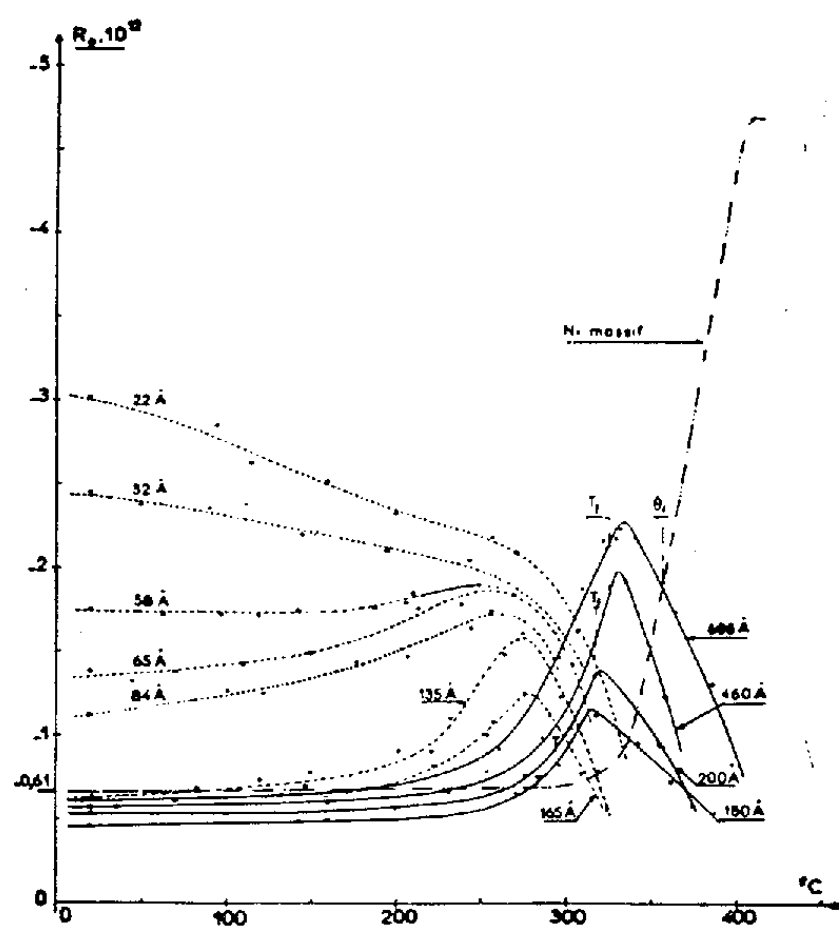


Fig. 2.

La constante R_0 déterminée par la pente des courbes de saturation présente à la température ambiante l'aspect de la figure 1. Elle accuse un minimum aux environs de 200 Å et tend aux fortes épaisseurs vers la valeur usuelle $R_0 = -0,61 \cdot 10^{-12} \text{ V.cm/A.g.}$

En fonction de la température les variations de R_0 déduites des isothermes de Hall comportent deux zones d'aspect différent (fig. 2) :

— Pour les épaisseurs supérieures à 180 Å les courbes obtenues indiquent toutes un maximum qui est situé comme dans le cas du nickel usuel [A. W. Smith ⁽²⁾] après le point de Curie ferromagnétique. Les maximums croissent avec l'épaisseur;

— Au-dessous de 180 Å l'aspect des variations de R_0 change complètement. En particulier, les maximums s'estompent peu à peu pour disparaître

aux très faibles épaisseurs. Dès cet instant la variation de R_0 est continuellement décroissante quand la température croît.

La figure 3 représente la quantité $(R_1 - 4\pi R_0)I_s$ déterminée pour

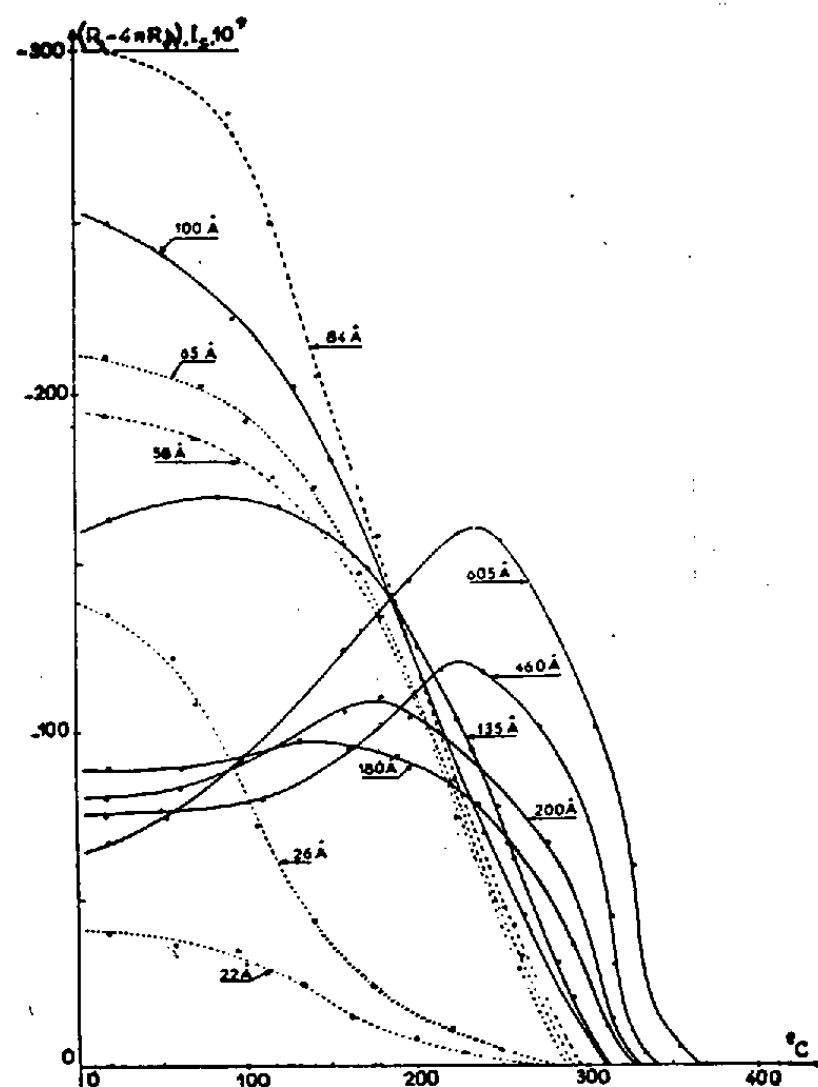


Fig. 3.

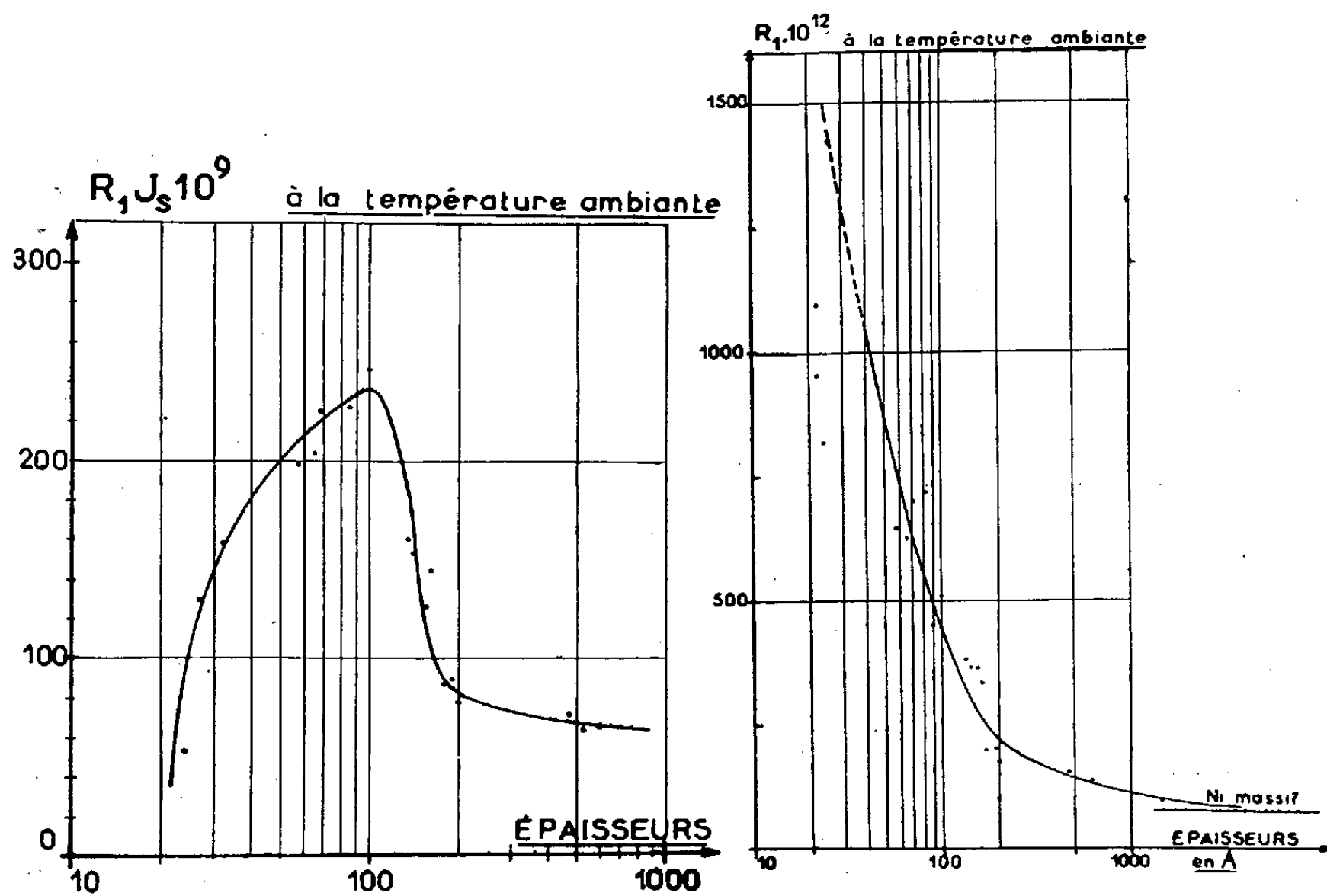


Fig. 4.

Fig. 5.

chaque épaisseur par l'ordonnée à l'origine des droites de saturation des isothermes de Hall. Les chutes après les maximums, présentent des points d'inflexion correspondant aux températures de Curie ferromagnétiques obtenues antérieurement par l'étude de la conductibilité électrique ⁽³⁾. Comme précédemment le phénomène change d'allure au-dessous de 180 Å.

A la température ambiante les variations de $R_1 I_s$ en fonction de l'épaisseur est donnée par la courbe figure 4; elle présente un maximum vers 100 Å.

Si l'on admet enfin la validité des résultats expérimentaux portant sur la vérification de la théorie de Klein et Smith ⁽⁴⁾ et, par conséquent, la courbe de I_s en fonction de l'épaisseur ⁽⁵⁾, on peut en déduire les variations de R_1 (fig. 5). Contrairement à ce qu'on observe en effectuant les mesures dans l'air ⁽⁶⁾ il n'y a pas de maximum aux faibles épaisseurs. La variation de R_1 est représentée par une courbe décroissante qui tend aux fortes épaisseurs vers la valeur usuelle $R_1 = -74,9 \cdot 10^{-12}$ V.cm/A.g.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) A. COLOMBANI et G. GOUREAUX, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 381.

(2) E. M. PUGH, ROSTOCKER et A. SCHINDLER, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 688-692.

(3) G. GOUREAUX et A. COLOMBANI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 740; A. COLOMBANI et G. GOUREAUX, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1979.

(4) M. J. KLEIN et SMITH, *Phys. Rev.*, 81, n° 3, 1951, p. 378-380; S. J. GLASS et M. J. KLEIN, *Phys. Rev.*, 109, n° 2, 1958, p. 288-291.

(5) DRIGO, *Nuovo Cim.*, 8, 1951; JENSEN et NIELSEN, *Trans. Danish Acad. Tech. Sc. Nat.*, 2, 1953, p. 3; CRITTENDEN et HOFFMAN, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 310, et *J. Phys. Rad.*, 17, n° 3, 1956, p. 271; REIMER, *Z. Naturf.*, 12 A, 1957, p. 550; COREN et JURETSCHKE, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 806; COLLINS et HEAVENS, *Phil. Mag.*, 7, n° 45, 1954, p. 283; VON H. MAYER, *Metalloberfläche*, 12, 1958, p. 256-262.

(6) G. GOUREAUX et A. COLOMBANI, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 543.

MAGNÉTISME. — *Structure magnétique du manganite de nickel.*
 Note (*) de M. **BERNARD BOUCHER**, transmise par M. Francis Perrin.

Le manganite NiMn_2O_4 a un réseau cubique faces centrées et présente la structure spinelle inverse. A $4,2^\circ \text{K}$ le spectre de diffraction de neutrons présente des raies magnétiques se superposant aux raies nucléaires. Ces raies s'expliquent par un couplage pyramidal des spins. La pyramide peut dégénérer et donner un couplage triangulaire.

Le manganite de nickel est préparé à partir des oxydes NiO , Mn_2O_3 , broyés et cuits à 900° pendant plusieurs heures. Le produit est ensuite recuit pendant plusieurs jours à cette température.

Structure nucléaire. — Les spectres de rayons X faits à 293 , 113 et 106°K , avec une anticathode de fer montrent qu'à ces différentes températures le corps est cubique, faces centrées. Il a pour paramètre à température ambiante :

$$a = 8,4028 \text{ \AA} \pm 0,0003.$$

L'étude par diffraction des neutrons a été faite à 293 et à $4,2^\circ \text{K}$ ($\lambda = 1,141 \text{ \AA}$).

Le spectre de neutrons à température ambiante confirme la structure donnée par Sinha, Sanjava et Biswas (¹). Le corps a la structure spinelle et appartient au groupe $Fd\bar{3}m$ ($O_h 7$). La maille comprend 8 molécules. Les atomes sont dans les positions suivantes :

Mn^{3+}	: 8 atomes en position	$a : 0, 0, 0;$
Mn^{3+}	: 8	» $d \left\{ \begin{array}{l} 5/8, 5/8, 5/8; \\ 5/8, 5/8, 5/8; \end{array} \right.$
Ni^{2+}	: 8	» d
O^{2-}	: 32	» $e : x, x, x.$

Le calcul du paramètre par la méthode des moindres carrés donne $x = 0,386 \pm 0,002$. La longueur de diffusion du nickel ($1,03 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$) et celle du manganèse ($-0,37 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$) étant très différente, on peut obtenir le degré d'inversion $\mu = 0,88$.

Structure magnétique. — A $4,2^\circ \text{K}$, on observe des raies magnétiques se superposant aux raies nucléaires (fig. 1).

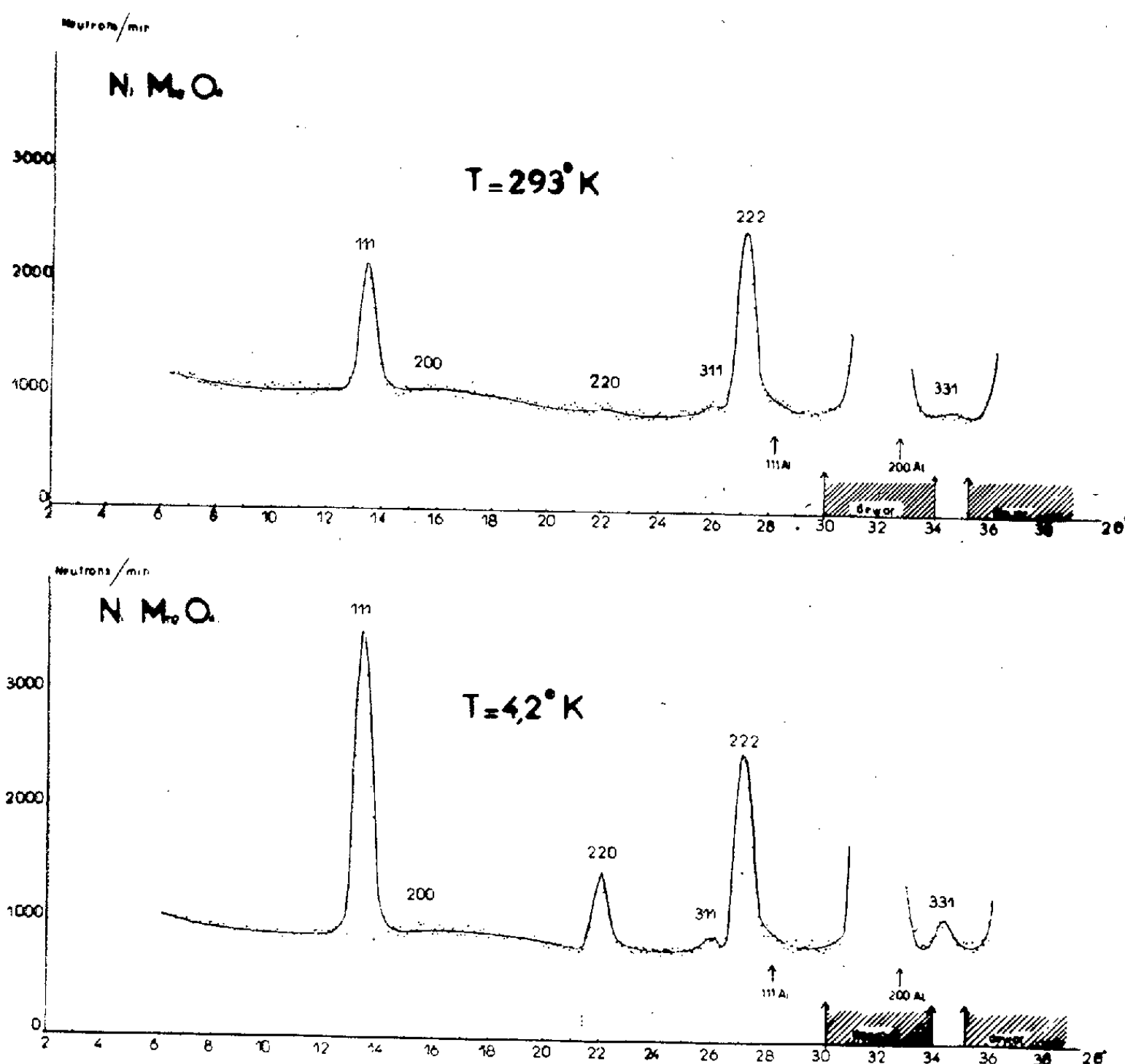
1° *L'hypothèse d'un couplage antiferromagnétique* entre les spins des atomes des sites tétraédriques A et des sites octaédriques B donne un mauvais accord entre les valeurs expérimentales et calculées (tableau I, colonne 5). Même dans le cas où l'on considère que le manganèse se trouve à l'état d'ion Mn^{2+} et Mn^{3+} (²), l'accord n'est pas satisfaisant.

De même on ne peut accepter un couplage ferromagnétique entre atomes des sites A et B ou un couplage antiferromagnétique entre Ni^{2+} et Mn^{3+}

dans les sites B, le spin résultant étant lui-même couplé ferro ou antiferromagnétiquement avec les spins des atomes des sites A.

2° On est donc amené à considérer dans les sites A et B des sous-réseaux dont les spins ne sont pas parallèles entre eux.

Le spectre montre que le corps reste cubique faces centrées; nous devons donc prendre les sous-réseaux conservant cette disposition. On obtient :



— dans les sites tétraédriques A deux sous-réseaux T_1 et T_2 (de spin \vec{T}_1 et \vec{T}_2);

— dans les sites octaédriques B quatre sous-réseaux O_1, O_2, O_3, O_4 (de spin $\vec{S}_1, \vec{S}_2, \vec{S}_3, \vec{S}_4$).

a. La raie 200 est nulle, ceci entraîne :

— pour les sites A : $\vec{T}_1 = \vec{T}_2$;

— pour les sites B, six relations entre les composantes des spins (les spins doivent être orientés suivant les vecteurs diffusions des différents plans 200).

Aucun ordre n'étant apparu dans la répartition des atomes Ni et Mn

à l'intérieur des sites B, on prend une répartition statistique de ces atomes dans ces sites; on a, par suite, $|\vec{S}_1| = |\vec{S}_2| = |\vec{S}_3| = |\vec{S}_4|$.

Deux modèles sont alors possibles pour ces quatre spins :

Modèle 1 : les spins forment une pyramide.

Modèle 2 : les spins joignent le centre aux sommets d'un tétraèdre.

b. La raie 222 n'est pas nulle : le modèle II est inacceptable.

3° Deux configurations sont alors possibles :

a. Une configuration pyramidale (C. P.) (tableau I, colonne 3) des spins des sites B, les spins des sites A étant couplés antiferromagnétiquement avec la résultante des sites B.

TABLEAU I.

hkl	$j F^2$ (barns).			
	Expérience.	C. P.	C. O.	Coupl. antiferro.
111.....	684	725	641	869
200.....	0	0	0	0
220.....	1 000	912	911	448
311.....	334	528	588	3
222.....	275	275	275	877

Si \vec{S}_1 a pour composantes X, Y, Z, on prend $|Y| = |Z|$ par raison de symétrie.

b. Une configuration oblique (C. O., tableau I, colonne 4), les spins étant dans un même plan. C'est la configuration précédente dégénérée.

Dans ces deux cas, la raie 222 permet de déterminer l'angle moyen α que font entre eux les spins \vec{S} et \vec{T} , en prenant pour $|\vec{S}|$ la valeur moyenne $(|\vec{S}_{Mn^{3+}}| + |\vec{S}_{Ni^{2+}}|)/2$.

Les valeurs calculées pour ces deux hypothèses (tableau I) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Mais elles ne permettent pas de choisir entre les deux structures.

Le cristal étant cubique, on ne peut déterminer les plans dans lesquels se trouvent les spins. Le calcul de l'intégrale d'échange pour une répartition statistique des atomes localisés dans les sites B ne donne aucune indication pour ce choix.

La répartition des atomes de Ni et Mn dans les sites B étant quelconque, on ne peut connaître la nature des six voisins de chaque atome. Il n'est par suite, pas possible de déterminer l'angle réel des spins entre eux, on ne peut qu'obtenir une valeur moyenne de cet angle en peuplant les sites B d'atomes fictifs affectés d'un spin dont la grandeur est la moyenne des grandeurs des spins de Mn^{3+} et Ni^{2+} .

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) A. P. B. SINHA, N. R. SANJANA et A. B. BISWAS, *Acta crystal.*, 10, Part. 6, 10 juin 1957, p. 439.

(2) B. GOODENOUGH, *On the influence of 3d¹ on the magnetic and crystallographic properties of magnetic oxides* (Colloque international de Magnétisme, Grenoble, 2 au 6 juillet 1958).

ÉLECTRONIQUE. — *Stabilisation d'un courant continu ou d'un champ magnétique par la résonance paramagnétique.* Note (*) de M. **RICHARD REIMANN**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Nous nous sommes proposé d'abord de stabiliser un courant continu J_0 en utilisant la résonance électronique d'un échantillon paramagnétique placé dans un champ magnétique continu H_0 dû à J_0 ; H_0 est alors produit par des bobines d'Helmholtz parcourues par le courant J_0 à stabiliser.

1° L'ensemble de l'appareillage est représenté dans le schéma de principe (fig. 1) et comporte tout d'abord : un oscillateur Clapp avec la sonde contenant le circuit oscillant et l'échantillon, un préamplificateur B. F., un détecteur synchrone, un amplificateur opérationnel, un étage final

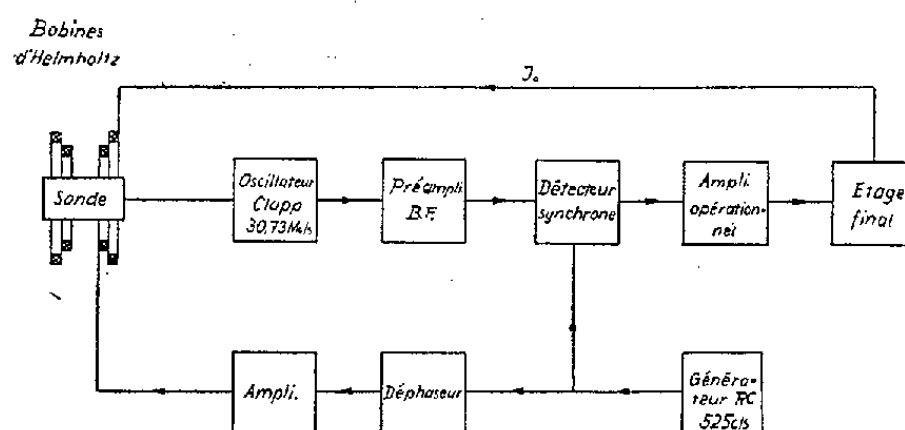


Fig. 1. — Schéma de principe du stabilisateur.

qui fournit le courant J_0 et un dispositif modulant le champ directeur H_0 .

L'oscillateur Clapp dont la fréquence est stabilisée par un quartz assure à la fois la détection et l'amplification du signal de résonance. Après préamplification, le signal est envoyé dans le détecteur synchrone. A la sortie de celui-ci, on obtient une tension continue de signe variable selon que l'écart ΔH par rapport à la valeur H_0 est positif ou négatif. Cette tension d'« erreur » est ensuite appliquée à l'entrée de l'amplificateur opérationnel ⁽¹⁾ qui assure un contrôle intégral et proportionnel du système. L'amplificateur opérationnel est suivi d'une 6 L 6 branchée en triode qui forme l'étage final.

Le balayage du champ directeur est réalisé à la fréquence de 525 c/s à l'aide d'un générateur B. F., d'un déphaseur, d'un étage de puissance et de deux bobines auxiliaires qui sont également en position d'Helmholtz; le générateur B. F. fournit en même temps la tension de référence pour le détecteur synchrone. Il est nécessaire que l'amplitude du balayage soit bien inférieure à la demi-largeur de raie de résonance; à ces conditions la tension obtenue à la sortie du détecteur synchrone est proportionnelle à la pente de la courbe d'absorption.

Si nous considérons des variations petites \dot{i} , du courant par rapport

à la valeur nominale J_0 , la tension d'« erreur » leur est proportionnelle :

$$(1) \quad \text{Tension d'« erreur »} = -Di.$$

Nous adopterons les symboles suivants : R_i , résistance interne de la 6L6; R_a , résistance de charge de la 6L6; μ , facteur d'amplification de la 6L6; L , self inductance de la bobine d'Helmholtz créant H_0 ; i , variation du courant anodique; u_b , variation de la tension d'alimentation; u_g , variation de la tension de grille de la 6L6. La triode fournit la relation

$$(2) \quad R_i i = u_b - i R_a - L \frac{di}{dt} + \mu u_g,$$

u_g est égale à la tension de sortie de l'amplificateur opérationnel schématisé

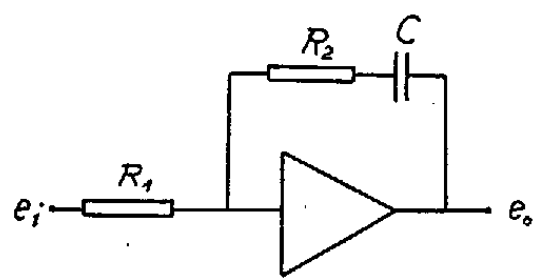


Fig. 2.

Fig. 2. — Amplificateur opérationnel.

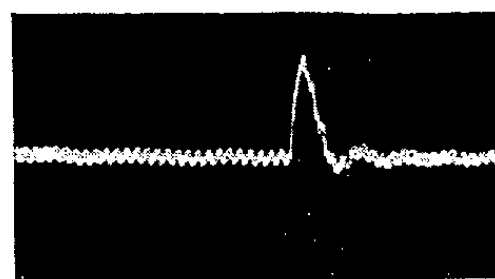


Fig. 3.

Fig. 3. — Régime transitoire de J_0 .

dans la figure 2.

Si l'on néglige les constantes de temps de l'oscillateur Clapp et du détecteur synchrone, ce qui est légitime, on obtient pour la transformée de Laplace de u_g :

$$(3) \quad u_g(p) = -Di(p) \left(\frac{R_2}{R_1} + \frac{1}{R_1 C p} \right)$$

soit, compte tenu de (2) :

$$(4) \quad \underbrace{i(p) \left(R_i + R_a + \mu D \frac{R_2}{R_1} \right)}_E + p i(p) L + \underbrace{\frac{1}{p} i(p) \mu D \frac{1}{R_1 C}}_F = u_b(p).$$

Si u_b représente l'échelon unitaire, il vient ainsi [cf. (2)] :

$$i(p) = \frac{1}{F + E p + L p^2},$$

$$i(t) = \frac{1}{L} \frac{1}{\sqrt{\frac{F}{L} - \frac{E^2}{4L^2}}} e^{-\frac{L}{2L} t} \sin \sqrt{\frac{F}{L} - \frac{E^2}{4L^2}} t.$$

La réponse du courant à un échelon unitaire de tension est une sinusoïde amortie exponentiellement.

La figure 3 montre un oscillogramme du courant J_0 en régime transitoire, c'est-à-dire la réponse de J_0 à une variation brusque de la tension d'alimentation d'environ 10 %. J_0 varie d'abord très rapidement et revient

ensuite par oscillation amortie à sa valeur initiale. Nous avons choisi les valeurs des constantes E, F de manière que les oscillations soient complètement amorties après la deuxième période. Dans l'oscillogramme on constate un courant alternatif parasite de 525 c/s superposé à J_0 . Ce courant est induit par le balayage, mais peut être supprimé à l'aide d'une f. é. m. auxiliaire de même fréquence mais de phase opposée.

2° L'intérêt essentiel du montage est d'introduire simplement un élément de référence très stable, la fréquence f_0 de l'oscillateur stabilisé ici par un quartz piézoélectrique (fig. 4). A part cela, le montage de l'autodyne reste analogue à celui qui avait été décrit dans une Note précédente⁽³⁾; la capacité de couplage qui attaque la grille de commande de la 6 AK 5 a été seulement remplacée par un cristal; la stabilité de fréquence

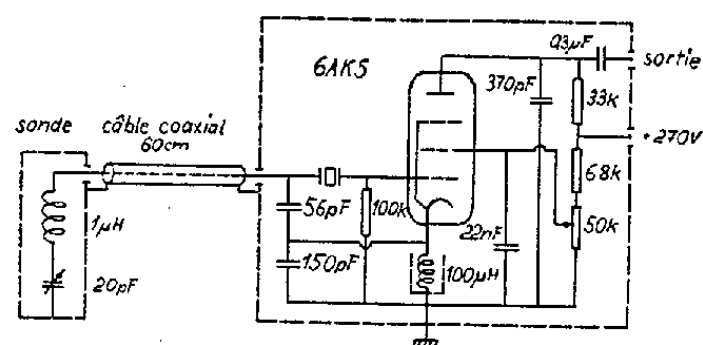


Fig. 4. — L'oscillateur Clapp stabilisé par un quartz.

est maintenant de 10^{-5} sans autre précaution. f_0 est liée au champ magnétique par la relation $\omega_0 = \gamma H_0$ (γ , rapport gyromagnétique). Nous avons pris $f_0 = 30,73$ Mc/s; la valeur correspondante de H_0 est d'environ 11 Gs et celle de J_0 50,5 mA.

Le facteur de réglage de notre stabilisateur s'élève à $1,6 \cdot 10^3$. Comme échantillon paramagnétique nous avons adopté le diphényl-picryl-hydrazyl (DPPH) qui donne une raie de résonance avec un rapport signal/bruit de fond très élevé.

2. Nous avons utilisé le même dispositif pour stabiliser le champ magnétique d'un électroaimant en remplaçant la résonance électronique du DPPH par la résonance nucléaire de l'hydrogène de l'eau. Cet appareil qui sera décrit en détail dans une publication ultérieure, nous a permis d'obtenir une stabilité de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$ pendant la durée de 1 h.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(1) K. EKLUND, *Rev. Sc. Instr.*, 30, n° 5, mai 1959, p. 328.

(2) G. DOETSCH, *Anleitung zum praktischen Gebrauch der Laplace-Transformation*, R. Oldenbourg, Munich, 1956.

(3) G. BERTHET et R. REIMANN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1830.

(Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité,
B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses, Seine.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'absorption de l'acide formique et de son ester méthylique dans l'infrarouge lointain.* Note (*) de MM. **VINCENZO LORENZELLI** et **KARL DIETER MÖLLER**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres d'absorption, à l'état de vapeur, de l'acide formique et du formiate de méthyle, ont été obtenus, entre 14 et 50 μ , avec trois spectrographes : un à réseau et deux à prismes. Les attributions des maximums observés à des modes de vibration se justifient par l'étude de la structure fine et du contour des bandes.

A. Nous avons mesuré, entre 14 et 50 μ , le spectre d'absorption de l'acide formique et du formiate de méthyle à l'aide de deux spectrographes Perkin-Elmer, dont l'un (modèle 21 double faisceau), équipé avec un

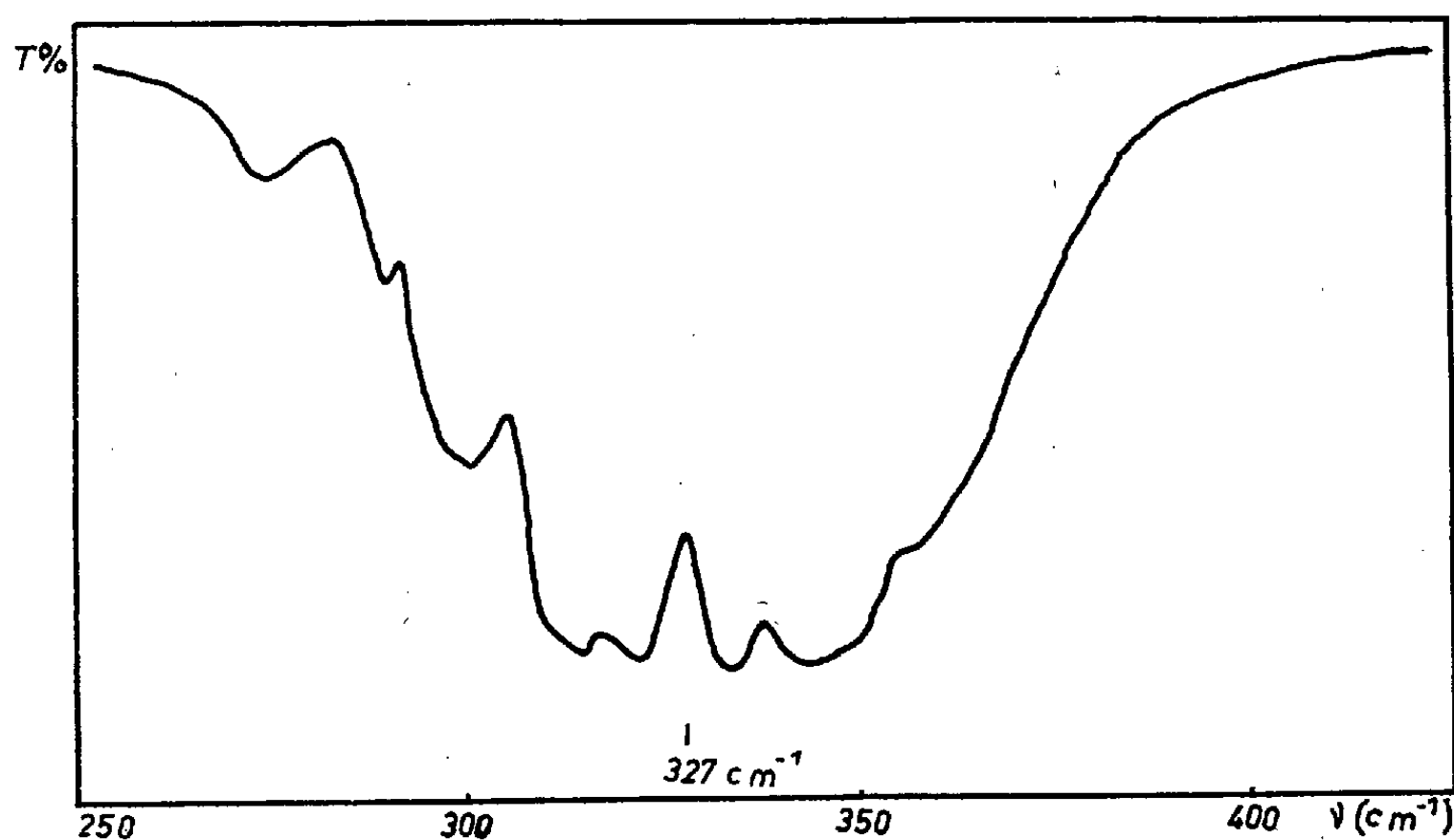


Fig. 1.

prisme en CsBr, a été utilisé entre 14 et 38 μ , et l'autre (modèle 120, simple faisceau), équipé avec un prisme en CsI, pour la partie restante du spectre.

En plus, nous avons utilisé un spectrographe à réseau échellette (14 traits/mm) précédemment décrit ⁽¹⁾ pour résoudre la structure fine de la bande à 327 cm^{-1} du formiate de méthyle, dont l'enveloppe obtenue par le spectrographe à prisme de CsBr, est représentée figure 1.

Les composés ont été étudiés à l'état gazeux et à basse pression (vapeur saturante) dans une cuve à réflexion multiple Perkin-Elmer de 1 m de parcours, avec des fenêtres en polythène de 50 μ d'épaisseur. La bande de 327 cm^{-1} avait déjà été signalée par Hadni ⁽²⁾. Le spectre de l'acide formique jusqu'à 25 μ a été obtenu par J. K. Wilmshurst ⁽³⁾, qui a fait une attribution complète des fondamentales, et celui du formiate, par H. W. Thompson et P. Torkington ⁽⁴⁾.

B. Les fréquences observées pour les deux composés sont données dans

le tableau I avec les attributions, qui seront discutées plus loin :

TABLEAU I.		
HCOOH (cm ⁻¹).	HCOOCH ₃ (cm ⁻¹).	Attributions.
-	638 F	Déf. (OCO)
-	327 F	Déf. (COC)
248 F	-	Torsion OH

La bande à 248 cm⁻¹ de l'acide formique est très large : elle commence vers 25 μ et continue encore au-delà de la limite spectrale (50 μ), que nous avons pu atteindre. Son enveloppe est symétrique.

La figure 2 montre, pour le maximum de la bande à 327 cm⁻¹ du formiate de méthyle, la structure fine que nous avons pu résoudre. La séparation des raies atteint la limite du pouvoir de résolution de notre spectrographe : ce qui nous empêche d'établir avec sûreté les intensités relatives,

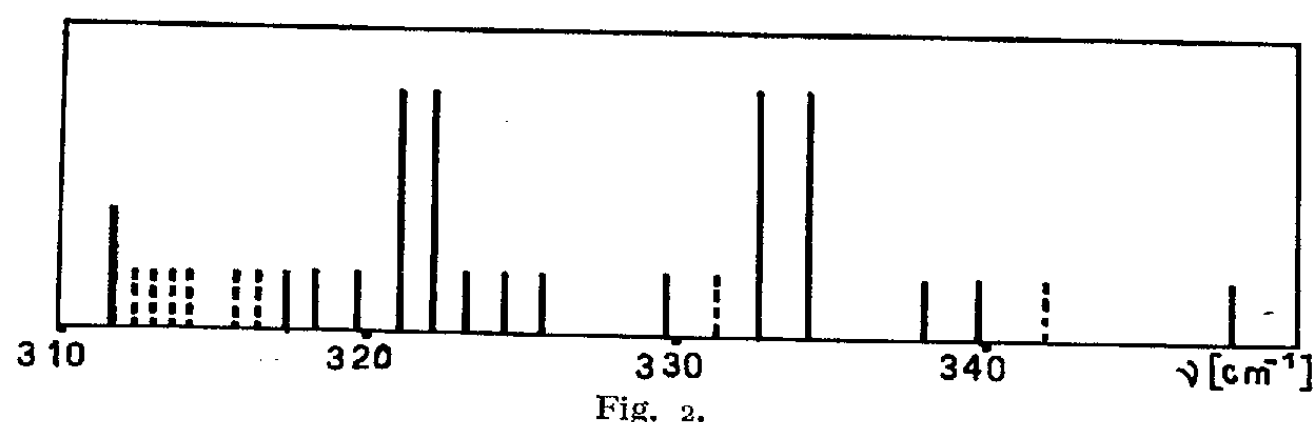


Fig. 2.

mais il est certain que les deux doublets 321,2-322,2 cm⁻¹ et 332,7-334,3 cm⁻¹ sont beaucoup plus intenses que les autres raies qui les entourent.

C. Wilmschurst, dans le travail déjà cité ⁽³⁾, avait proposé, pour la fréquence de torsion O—H dans l'acide formique, la raie Raman 232 cm⁻¹ observée par L. G. Bonner et J. S. Kirby-Smith ⁽⁵⁾. La bande que nous avons trouvée à 248 cm⁻¹, correspond sans doute à cette raie de diffusion. Nous n'avons pas eu la possibilité de chauffer la cuve à réflexion multiple pour éliminer les associations moléculaires qui existent dans l'acide formique à température normale : la fréquence de la bande, obtenue pour ce composé, pourrait donc être quelque peu différente dans le monomère. D'autre part, le maximum de la bande en question est justement à la limite du domaine d'utilisation actuel de notre spectrographe à réseau, pour lequel nous disposons d'une cuve chauffante.

Une confirmation de l'attribution de la bande à 248 cm⁻¹ à la torsion du groupement O—H, est donnée par sa disparition dans le spectre du formiate de méthyle, où l'hydrogène est substitué par le groupement méthyle.

Le formiate de méthyle possède 18 oscillations normales, dont 9 correspondent à celles de l'acide formique, où l'hydrogène est substitué par le groupement méthyle, considéré ponctuel : en plus, il y a les 6 oscillations, du groupement méthyle isolé, et 3 oscillations qui se déduisent de l'union

des deux parties, c'est-à-dire 2 oscillations de rotation plane et une oscillation de torsion du groupement méthyle.

Au-dessous de 500 cm^{-1} on peut prévoir l'oscillation de déformation C—O—C et la torsion du groupement méthyle : pour la première, la variation du moment dipolaire, pendant l'oscillation, se trouve dans le plan de la molécule où se placent deux des moments d'inertie, le plus petit C et le moyen B, et, pour la deuxième, la même variation apparaît, au contraire, parallèle à l'axe du plus grand moment d'inertie A, qui est perpendiculaire au plan de la molécule.

La bande à 327 cm^{-1} montre (*fig. 1*) une enveloppe avec quatre branches P, Q₁, Q₂, R : les deux branches Q sont bien résolues dans la figure 2. Cette forme de bande est caractéristique d'une bande de type B pour le rotateur asymétrique : donc la variation du moment électrique pendant l'oscillation s'effectue dans le plan de la molécule, et l'on peut attribuer, avec certitude, la bande en question, à la déformation C—O—C.

La fréquence de l'oscillation de torsion du groupement CH₃ doit, par conséquent, se placer au-dessous de 200 cm^{-1} , et nous nous proposons de l'étudier, quand une modification, maintenant à l'étude, du spectrographe à réseau dont nous disposons, nous permettra d'atteindre la région au-delà de la limite actuelle.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(¹) V. LORENZELLI et K. D. MOLLER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1980.

(²) A. HADNI, *Thèse*, Paris, 1956.

(³) T. K. WILMSHURST, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 478.

(⁴) H. W. THOMPSON et P. TORKINGTON, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 640.

(⁵) L. G. BONNER et J. S. KIRBY-SMITH, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 1078 A.

(Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres infrarouges de gaz non polaires en solution*. Note (*) de Mlle **JANINE JACOB**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a comparé les spectres d'absorption infrarouges de quelques gaz non polaires, en solution dans différents solvants ou à l'état gazeux. Les faibles déplacements, obtenus pour la vibration de valence antisymétrique de CO_2 , montrent que ce gaz est inerte vis-à-vis des solvants polaires, comme vis-à-vis des solvants non polaires utilisés.

Des études relativement nombreuses ont été faites sur les spectres infrarouges de gaz polaires en solution (acides halogénés, SH_2 , NH_3) principalement dans la région de leurs vibrations de valence; mais les recherches effectuées avec des gaz non polaires restent plus rares.

Nous avons examiné deux hydrocarbures (le méthane et l'éthylène) et l'anhydride carbonique en solution dans des solvants organiques, d'une part, et à l'état gazeux, d'autre part, afin de déterminer l'effet des solvants sur la rotation et sur la vibration de ces molécules. Le méthane et l'éthylène avaient déjà été examinés en détail par G. Paillard (¹), mais nous avons repris ces mesures qui montraient des déplacements de bandes anormalement grands.

On a utilisé de 6 500 à 2 500 cm^{-1} , un spectromètre Perkin-Elmer à simple faisceau, à prisme de LiF , puis de 2 500 à 1 300 cm^{-1} et de 1 300 à 650 cm^{-1} deux spectromètres à double faisceau, équipés respectivement avec un prisme de CaF_2 et avec un prisme de NaCl . Les solutions d'hydrocarbures ont été préparées en faisant barboter le gaz dans le solvant jusqu'à saturation, et celles d'anhydride carbonique au moyen de Carboglace.

Pour chaque gaz, on n'a pu observer qu'un certain nombre de bandes, fonction de sa solubilité et de la transparence du solvant. Les tableaux suivants donnent les positions des bandes d'absorption pour les solutions, la première ligne se rapportant au gaz. *Nous constatons, d'une manière générale, la disparition de la structure rotationnelle dans les solutions.*

CH_4 (nombres d'ondes en cm^{-1}).

	ν_3	ν_4
CH_4 pur.....	3 020	1 306
Sulfure de carbone.....	3 002	1 299
Tétrachlorure de carbone.....	3 006	1 300

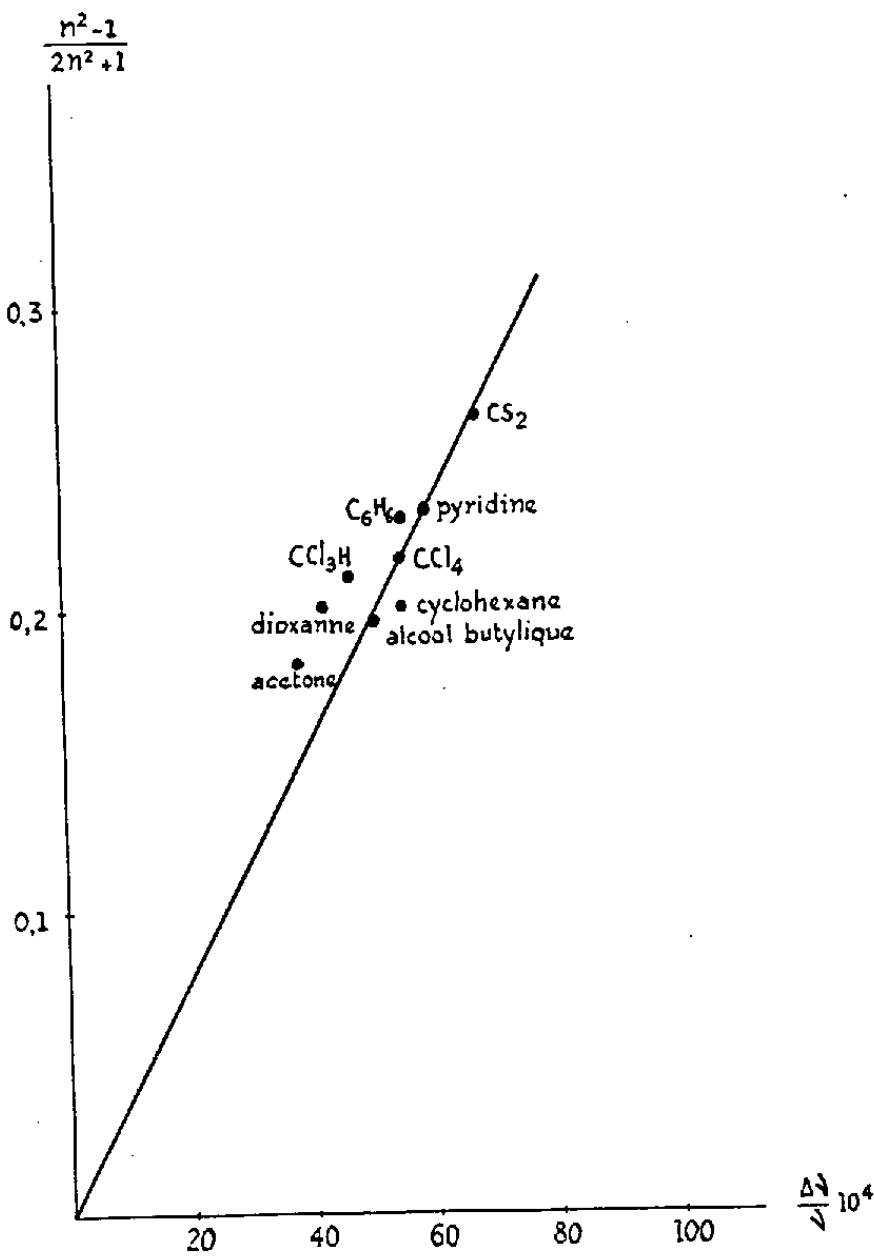
C_2H_4 (nombre d'ondes en cm^{-1}).

	$\nu_2 + \nu_9$	$\nu_5 + \nu_{12}$	$\nu_3 + 3\nu_{10}$	$\nu_3 + 2\nu_7 + \nu_{10}$	ν_9	ν_{11}	$\nu_6 + \nu_{10}$	$\nu_7 + \nu_8$	ν_{12}	ν_7
C_2H_4 pur.....	4 727	4 514	4 323	4 206	3 105	2 989	2 047	1 889	1 443	949
Sulfure										
de carbone...	4 694	4 485	4 301	4 195	3 084	2 971	—	1 882	—	948
Tétrachlorure										
de carbone...	4 705	4 492	4 307	4 187	3 092	2 976	2 038	1 890	1 436	950
Chloroforme...	4 704	4 490	—	—	—	—	2 042	1 894	—	955

CO₂ (nombres d'ondes en cm⁻¹).

	$\nu_1 + \nu_3$	$2\nu_2 + \nu_3$	ν_3	$\Delta\nu_3$	$\frac{\Delta\nu_3}{\nu_3} \cdot 10^4$	$\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$	ν_2
CO ₂ pur.....	3 716	3 609	2 349	-	-	-	667
Sulfure de carbone.....	3 685	3 579	2 333	16	68,1	0,262	655
Tétrachlorure de carbone.....	3 690	3 586	2 336	13	55,4	0,216	-
Chloroforme.....	-	-	2 338	11	46,9	0,210	-
Benzène.....	-	-	2 336	13	55,4	0,229	-
Acétone.....	-	-	2 340	9	38,4	0,181	-
Cyclohexane.....	-	-	2 336	13	55,4	0,200	658
Pyridine	-	-	2 335	14	59,6	0,231	-
Alcool butylique.....	-	-	2 337	12	51,1	0,195	-
Dioxanne.....	-	-	2 339	10	42,6	0,200	-

Cependant, la bande de vibration de valence ν_3 du méthane en solution



présente une ailette vers les fréquences supérieures, comme l'ont déjà signalé Lascombe, Pham Van Huong et Josien ⁽²⁾. Dans le cas de l'éthylène et de l'anhydride carbonique, ces ailettes sont absentes (ou très faibles). Si l'on interprète ces ailettes comme indiquant la subsistance d'une rotation en solution, il semble normal qu'on l'observe pour la molécule de CH₄ de forme sphérique, plutôt que pour les autres molécules étudiées de forme allongée, pour lesquelles la rotation est davantage gênée.

Pour les fréquences de vibration, on a observé par rapport au gaz,

dans l'ensemble, un abaissement des nombres d'ondes pour les solutions. Toutefois, dans le cas de la vibration de déformation ν_7 de l'éthylène, il se produit une légère augmentation des fréquences.

Notons que le *méthane* et l'*éthylène* donnent des résultats très différents de ceux obtenus par G. Paillard. Il s'avère qu'une grande partie des bandes en solution, rapportées par cet auteur, sont dues à l'introduction dans les solutions, par le dispositif expérimental, d'impuretés, probablement de graisses. Contrairement à ces résultats, dans le cas du méthane, nous n'avons pu mesurer, dans les solutions, que les bandes ν_3 et ν_4 , qui présentent des déplacements peu importants vers les fréquences inférieures, les autres bandes n'apparaissant pas par suite de la faible solubilité de ce gaz. Les valeurs trouvées pour ν_3 viennent appuyer celles indiquées par Lascombe, Pham Van Huong et Josien. Une partie seulement des bandes observées pour l'éthylène par Paillard coïncident avec nos mesures, en particulier les vibrations ν_9 et ν_{11} dans CCl_4 , mais non dans CS_2 , où nous avons obtenu des valeurs du même ordre que pour CCl_4 .

Nous avons essayé d'appliquer à la vibration de valence antisymétrique ν_3 de l'anhydride carbonique, pour laquelle nous avons réuni un nombre assez grand de résultats, la relation de Kirkwood-Bauer-Magat :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1},$$

où $\Delta\nu$ représente l'abaissement de fréquence, n l'indice de réfraction du solvant et C une constante. Nous constatons que les points représentant les différents solvants se placent sensiblement sur la droite K. B. M. que nous faisons passer au milieu de ces points (*fig. 1*). On en conclut que CO_2 est inerte, vis-à-vis des solvants polaires, comme vis-à-vis des solvants non polaires utilisés.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

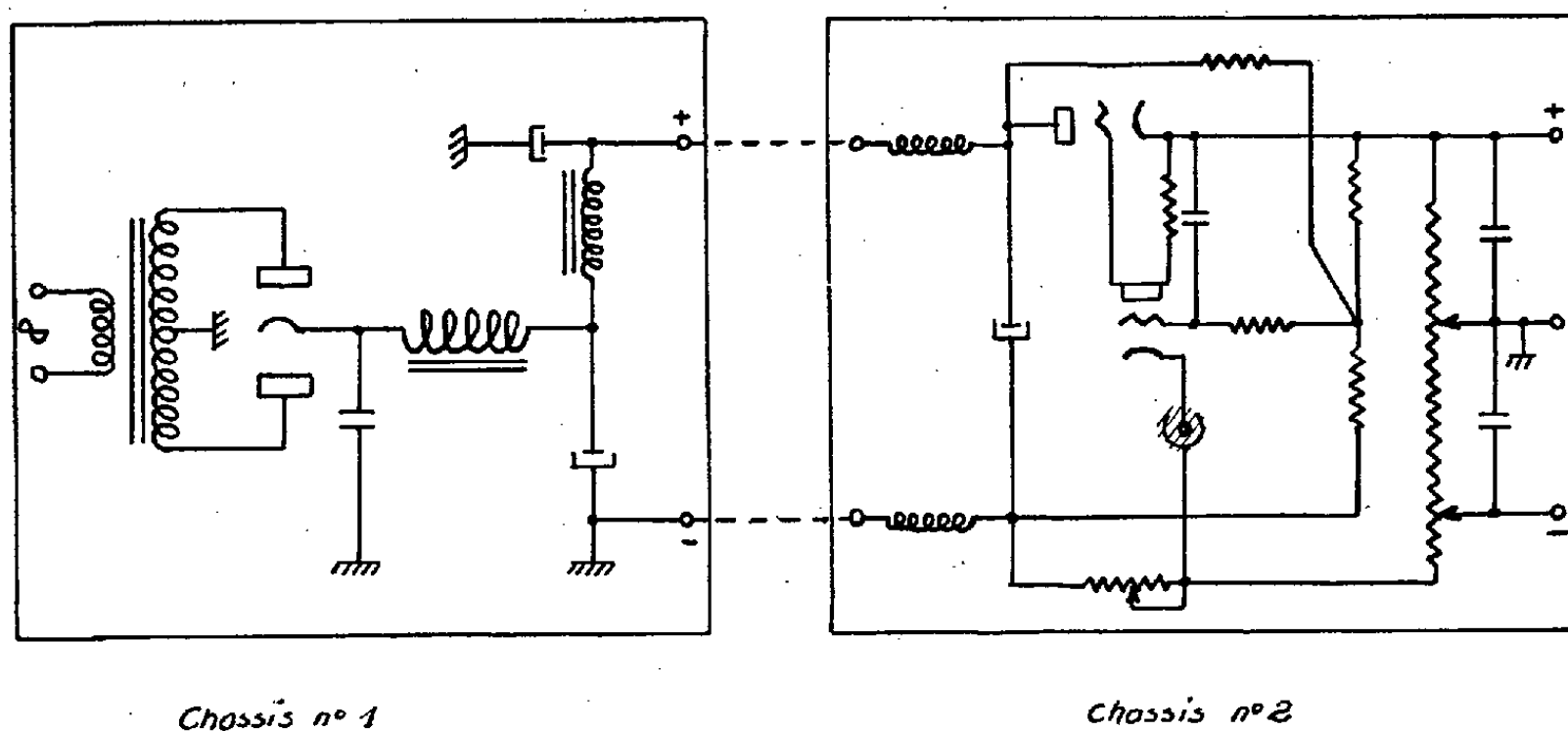
(¹) G. PAILLARD, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 281.

(²) J. LASCOMBE, PHAM VAN HUONG et M.-L. JOSIEN (sous presse).

POLARIMÉTRIE. — *Amélioration d'un polarimètre photoélectrique de grande sensibilité destiné à des mesures d'effet Faraday.* Note (*) de M. JACQUES BRETON, transmise par M. Gaston Dupouy.

J'ai déjà décrit ⁽¹⁾ un montage de grande sensibilité destiné à des mesures très précises d'effet Faraday. J'ai publié ultérieurement ⁽²⁾ les mesures de constantes de Verdet que ce montage m'a permis d'effectuer.

C'est à la suite de ce travail qu'il m'a paru souhaitable d'apporter deux modifications à l'appareil : usage de cuves et bobines « miniaturisées », et remplacement de l'accumulateur T. H. T. par une alimentation électronique.



Chassis n° 1

Chassis n° 2

1. *Cuves et bobines.* — Afin de pouvoir opérer sur de faibles quantités de liquides organiques, le volume des cuves a été fortement réduit, passant de 150 à 8 cm³; ces nouvelles cuves sont en « téflon », matériau inerte vis-à-vis de la quasi-totalité des substances à étudier.

Les bobines, de 50 mm de longueur et 50 mm de diamètre, comportent 1870 tours de fil. Pour un courant de 1 A, le champ au centre est de 260 Oe. Il lui correspond une D. D. P. magnétique de 505 u.é.m.C.G.S. comptée entre les faces des cuves.

Dans ces conditions, les constantes de Verdet cherchées sont obtenues à mieux que 0,5 %.

2. *Alimentation stabilisée électronique.* — Malgré les avantages des accumulateurs comme source T.H.T. (absence de toute instabilité ou ronflement), j'ai renoncé à leur utilisation à cause de l'entretien incessant dont ils doivent être l'objet.

J'ai construit une alimentation électronique dérivant d'un montage récemment décrit ⁽³⁾ mais qu'il a fallu modifier afin d'obtenir une très haute tension jointe à une exceptionnelle stabilité.

Cette alimentation est constituée par deux châssis séparés :

— un châssis portant les éléments de redressement et de filtrage;

— un second châssis portant l'ensemble amplificateur-stabilisateur électronique, ainsi que les diverses commandes de fonctionnement (cf. figure, très schématique).

Le signal étudié étant à la fréquence 50 Hz, un filtrage et une stabilisation très sévères sont imposés à cette alimentation : pour une tension de 900 V appliquée entre cathode et dernière dynode, la tension parasite mesurable est inférieure à 20 μ V, les fluctuations lentes étant très inférieures à 1 mV, et n'étant d'ailleurs pas gênantes ici.

Ce résultat est obtenu tout d'abord par un préfiltrage énergétique de la T. H. T. : deux éléments « inductance-capacité » de forte valeur sont placés en sortie du premier châssis, et deux éléments identiques à l'entrée du second; à la suite de ce préfiltrage, l'étage électronique stabilisateur débite sur une charge faible (40 k Ω) constituant le diviseur alimentant les dynodes du photomultiplicateur. Un dernier filtre passe-bas, placé à l'entrée du P. M., élimine enfin toute trace mesurable de « ronflement » à 50 Hz.

Dans ces conditions, l'expérience m'a permis de vérifier que le seul bruit mesurable à la sortie de l'amplificateur de mesure est dû à l'émission aléatoire de la photocathode du P. M.

Conclusion. — Avec un tel équipement, l'appareil permet de mesurer les microrotations magnétiques (quelques centaines de secondes d'arc) à mieux de $1/10^6$ de seconde près, soit une incertitude relative de l'ordre du millième.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(1) J. BRETON, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 254; *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 53 S.

(2) J. BRETON, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 307; 246, 1958, p. 927 et 3433; 247, 1958, p. 193.

(3) J. PARDIES, *Electron. Industr.*, 14, 1957, p. 79.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectres de fluorescence en solutions cristallisées à 77° K.* Note (*) de Mme LOUISE PESTEIL et Mlle ANDRÉE CIAIS, transmise par M. Auguste Rousset.

Les spectres de fluorescence des carbures aromatiques en solution dans les paraffines à 77° K varient avec la concentration.

Les premiers, Shpolsky et ses collaborateurs ont étudié la fluorescence de solutions étendues solides de molécules aromatiques; ils ont montré que les spectres sont remarquablement bien résolus dès la température de l'azote liquide. Ils sont remarqué aussi que le nombre de composantes d'une même transition varie avec le solvant ⁽¹⁾, ⁽²⁾. Nous avons, dans des Notes récentes, fait les mêmes remarques à ce sujet ⁽³⁾, ⁽⁴⁾.

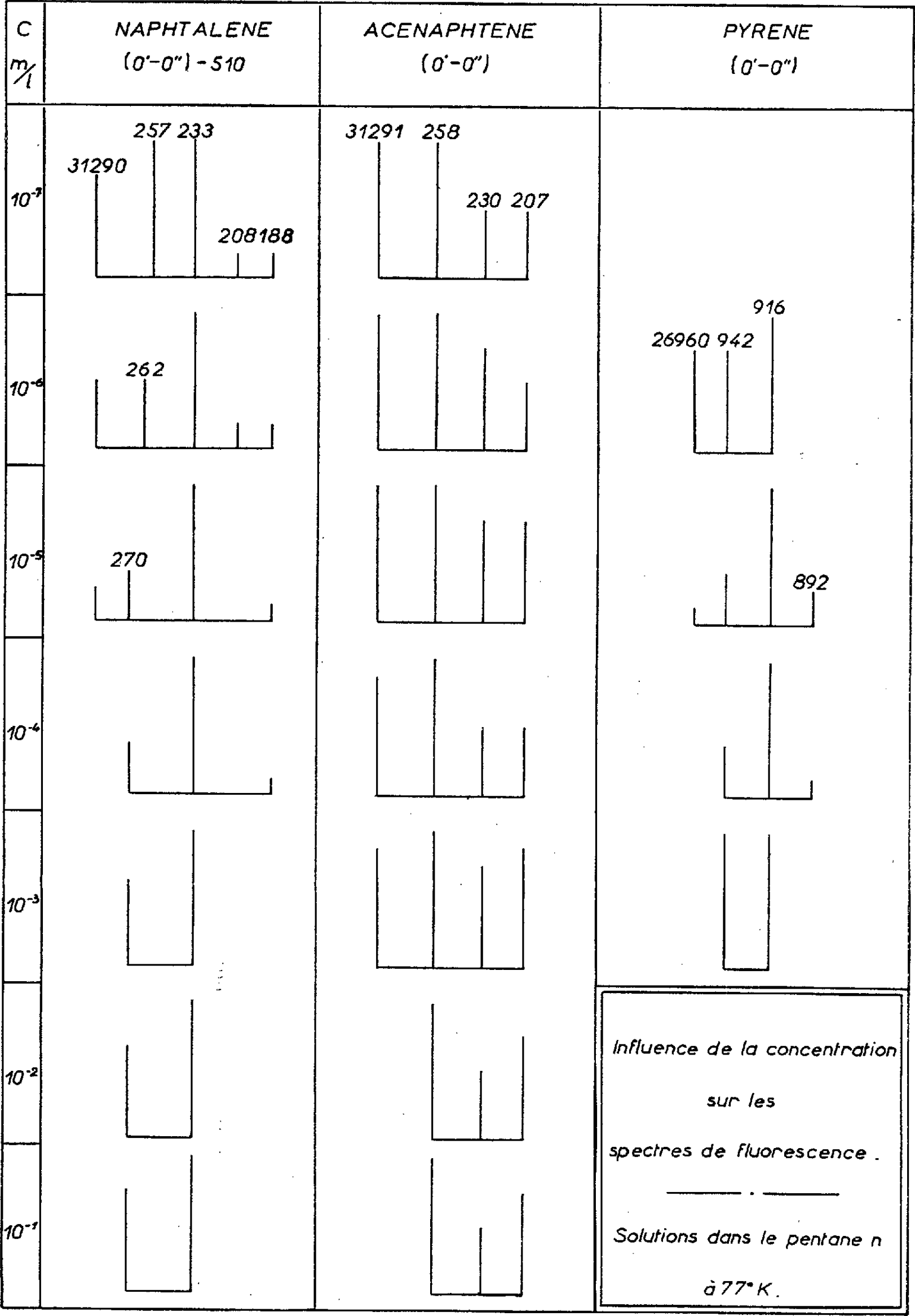
Il nous a paru intéressant d'étudier aussi l'influence de la concentration; à cet effet, nous avons entrepris l'étude des spectres de fluorescence du naphthalène, de l'acénaphène et du pyrène en solution dans le même solvant à des concentrations variant de 10^{-4} à 10^{-7} m/l dans le cas du naphthalène et de l'acénaphène et de 10^{-3} à 10^{-6} m/l dans le cas du pyrène, moins soluble. On trouvera dans le tableau suivant les résultats de nos mesures. Son examen entraîne les remarques suivantes :

1. Le nombre de composantes varie avec la concentration.
2. Les composantes sont moins nombreuses à forte concentration; certaines raies disparaissent sur place lorsque la concentration augmente. Ce sont les composantes de plus faible fréquence qui subsistent à forte concentration.
3. Une partie des composantes ($O'-O''$) — 510 du naphthalène coïncide avec la transition ($O'-O''$) de l'acénaphène; pourtant, la structure vibrationnelle de chaque spectre fait bien intervenir les vibrations des molécules correspondantes.
4. Nous n'avons pas observé d'élargissement notable des raies lorsque la concentration augmente.
5. Les raies ont une position généralement indépendante de la concentration; cependant, nous avons indiqué sur le tableau celles dont la fréquence varie.

Discussion des résultats. — Les résultats qui précèdent ont pour principal intérêt de montrer que la concentration est un paramètre important qu'on ne doit pas oublier de spécifier; il doit s'ajouter nécessairement à l'indication de la température, de la nature du solvant et de celle du soluté.

Si l'on suit Bowen ⁽⁵⁾, qui admet que les molécules de soluté peuvent occuper plusieurs positions dans le réseau de solvant, ce qui nous paraît maintenant probable, les résultats du tableau indiquent le mode de peuplement des différentes positions possibles en fonction de la concentration.

La persistance d'une raie dans toute l'échelle des concentrations prouve sans doute que le niveau correspondant a une probabilité de peuplement plus grande que les autres; mais, compte tenu du fait que ce sont les raies de plus basse énergie qui persistent aux fortes concentrations, on peut



penser aussi que, lorsque les distances intermoléculaires diminuent, le transfert d'énergie devient possible des niveaux élevés aux plus bas. Cependant, en cas de transfert, tous les niveaux devraient apparaître dans les spectres d'absorption et seulement les niveaux de plus basse énergie dans les spectres de luminescence.

Nous avons étudié un spectre d'absorption du naphthalène à forte concentration; il n'y a que deux composantes, celles trouvées en luminescence. Il semble donc que l'hypothèse du transfert intermoléculaire n'explique pas l'évolution décrite. Il est cependant évident que d'autres mesures d'absorption doivent être faites.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(¹) E. V. SHPOLSKY, *J. d'Opt. et Spectr. U.R.S.S.*, 4, 1958, p. 620.

(²) T. N. BOLOTNIKOVA, *Izvestia Akad. Nauk S.S.S.R.*, 23, 1959, p. 29.

(³) A. CIAIS et L. PESTEIL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1311.

(⁴) P. PESTEIL et A. CIAIS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1795.

(⁵) E. J. BOWEN et B. BROCKLEHURST, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 4320.

(Laboratoire de Physique P.C.B., Faculté des Sciences de Marseille.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination des niveaux excités des noyaux de carbone entre 18 et 21 MeV par réaction photoneutronique.* Note (*) de M. DROR SADEH, transmise par M. Francis Perrin.

A l'aide d'un bétatron de 31 MeV, nous avons obtenu une courbe d'activation de la réaction $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$. La pente de cette courbe présente des discontinuités (ou « cassures ») qui montrent que les photons peuvent être absorbés par résonances étroites correspondant à des niveaux excités du noyau initial ⁽¹⁾ ou du noyau final ⁽²⁾, ⁽³⁾.

Jusqu'à présent, les travaux analogues ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾ ont été effectués par les méthodes suivantes :

1° une cible de carbone a été irradiée et les β^+ émis par le ^{11}C ont ensuite été comptés par un compteur Geiger;

2° les neutrons produits par réaction $^{12}\text{C}(\gamma, n)$ ont été ralentis dans la paraffine et comptés à l'aide de compteurs BF_3 .

Ces deux systèmes ont un inconvénient : le nombre de coups comptés aux environs du seuil de la réaction envisagée n'est pas suffisamment grand pour déterminer avec précision la position du seuil et de la première cassure. En effet, dans le premier cas la cible est mince, dans le second cas les compteurs doivent être éloignés du bétatron (pour éviter les faux neutrons); dans ces deux méthodes, l'angle solide est petit et l'efficacité des compteurs est faible.

Dans le présent travail, on irradie un cristal d'anthracène (45 mm de diamètre, 25 mm d'épaisseur) placé à 25 cm de la source du rayonnement. Le cristal est utilisé comme cible et comme détecteur. Après l'irradiation, le cristal est placé sur un P. M. 6097 E. M. I. et l'on compte les β^+ (1 MeV) émis par le ^{11}C ($T = 20$ mn). Un sélecteur à un canal sélectionne les β^+ entre 0,25 et 1 MeV. L'alimentation haute tension et l'amplificateur, également choisis pour leurs performances, fonctionnent sans arrêt depuis plusieurs mois. Le P. M. et le cristal sont dans un récipient de plomb de 25 cm d'épaisseur; ainsi le bruit de fond ne dépasse pas 14 coups/mn. La cible utilisée est quatre fois plus épaisse que celle qu'on peut utiliser avec un compteur Geiger, car le parcours moyen des β^+ de 1 MeV est de $\sim 0,6$ cm dans les corps contenant du carbone.

L'efficacité de comptage avec l'anthracène est 99 %, compte tenu des pertes en surface. L'angle solide est pratiquement 4π . Nous avons donc environ 100 fois plus de coups que dans les systèmes précédents. L'identification du seuil ⁽⁴⁾ est aisée car la pente de la courbe tout de suite après le seuil est grande [80 keV après le seuil, le nombre des coups est double de celui avant le seuil, tandis que chez ⁽⁴⁾ il est seulement 1,05 fois plus élevé].

Parmi tous les corps qui contiennent du carbone, nous avons choisi un cristal d'anthracène très pur. Les scintillateurs plastiques et les cristaux de stilbène contiennent des impuretés qui donnent un grand nombre de coups dès avant le seuil du carbone. Après examen, nous avons constaté que les caractéristiques de scintillation de l'anthracène restent inchangées malgré de nombreuses heures d'irradiation.

Pour les cassures à partir de 19,55 MeV, nous avons irradié des cibles de paraffine (43 mm de diamètre, 50 mm de longueur) et compté, avec deux cristaux de NaI (5 pouces de diamètre, 4 pouces de longueur), les deux γ de 0,5 MeV qui sont émis en coïncidence.

Nous mesurons l'intensité du rayonnement par deux systèmes simultanément :

1° une Victoreen est placée dans un fantôme de plexiglass à 1,40 m de la cible du bétatron. Un champ de 3 000 Gs balaie les électrons parasites émanant de l'accélérateur;

2° on mesure, à l'aide d'un compteur Geiger, l'activité du ^{62}Cu ($T=10$ mn) d'une cible de cuivre placée à 65 cm du bétatron en même temps que l'anthracène. La section efficace du cuivre croissant de façon bien déterminée dans ce domaine d'énergie, une correction est faite pour chaque mesure.

Après 1 h de chauffage, l'énergie du bétatron est stable (± 5 keV) pendant 8 h; les irradiations simultanées de deux cylindres, l'un de cuivre, l'autre d'acide borique (dont l'activité est comptée par le même dispositif), ont permis de le constater (méthode imaginée par Katz). De plus, avant et après chaque irradiation, on a vérifié la stabilité du bétatron, et les seuls comptages retenus sont ceux pour lesquels l'énergie du bétatron n'a pas varié de plus de ± 3 keV.

Nos résultats, comparés à ceux de Spicer et Penfold ⁽⁴⁾ et à ceux de Katz ⁽⁶⁾, sont consignés dans les tableaux suivants :

Résultats avec l'anthracène (MeV).

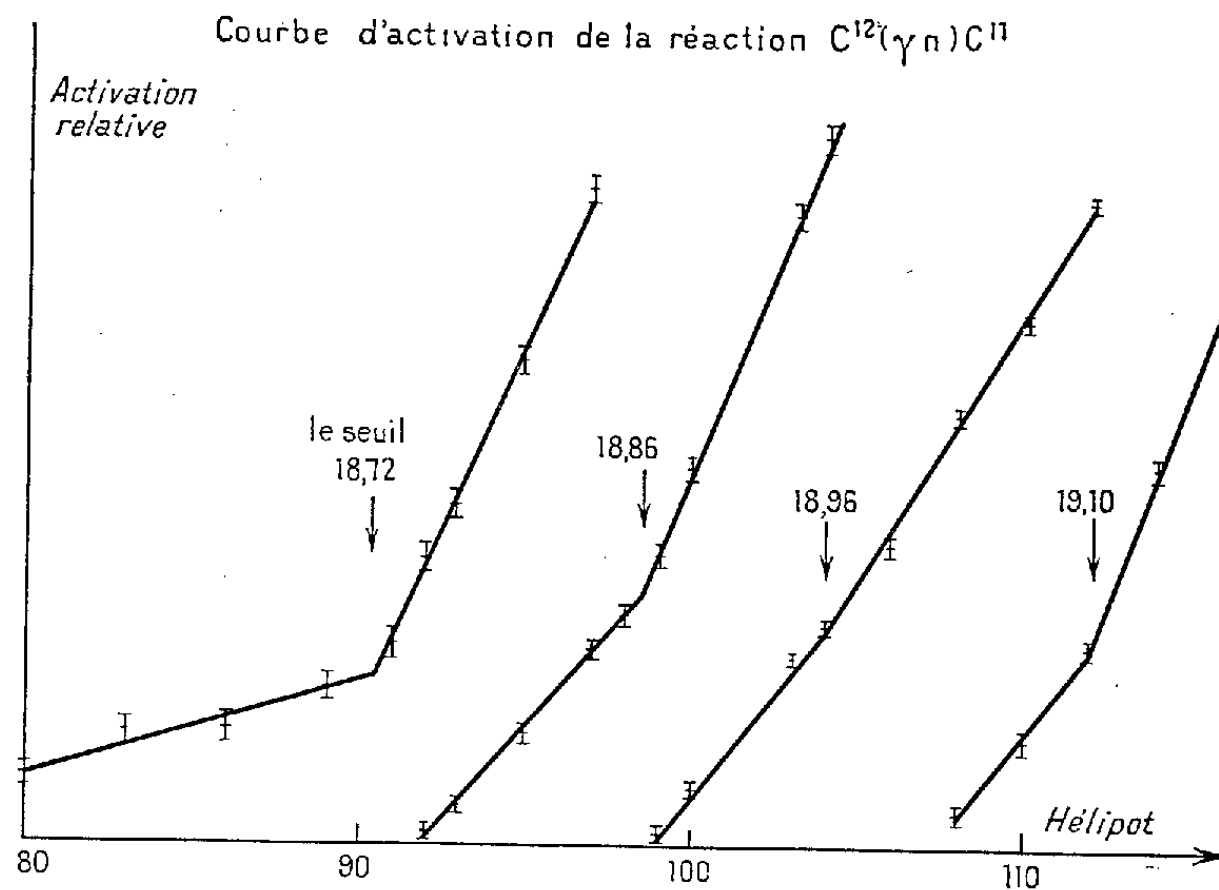
Katz ⁽⁶⁾	18,90	18,96	19,08
Présent travail.....	18,86	18,96	19,10
	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$

Résultats obtenus avec la paraffine (MeV).

Spicer et Penfold.....	-	19,55	19,95	20,35 (*)	20,75 (*)
		$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$
Présent travail.....	19,31	19,56	19,95	20,37	20,75
	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$
Katz ⁽⁶⁾	19,30	19,57	19,92	20,29	20,62

Penfold ⁽⁴⁾ a constaté pour deux cassures que les résultats de Katz ⁽⁴⁾ sont inférieurs de 250 keV aux résultats réels. Les résultats portant un

astérisque (*) sont ceux de Katz auxquels nous avons appliqué la correction due à Penfold.



Conclusion. — Nos résultats confirment ceux de Spicer et Penfold ^(*); en outre, nous avons mis en évidence d'une façon plus précise, quatre autres cassures signalées par Katz ^(*).

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) L. KATZ, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 464.

(2) SCHUIJL, Supp. vol. IV, *Nuovo Cimento*, 1956, p. 1162.

(3) L. KATZ, *Canad. J. Phys.*, 36, 1958, p. 407.

(4) SPICER et PENFOLD, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1375.

(5) BASILE et GUSTAKOV, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 588.

(6) L. KATZ, *A. B. S. Photonuclear Conf.*, 1958.

MAGNÉTISME NUCLÉAIRE. — *Calcul de la résonance magnétique dans l'état fondamental des isotopes impairs du mercure en présence d'une irradiation lumineuse orientatrice.* Note (*) de MM. **BERNARD CAGNAC** et **JEAN-PIERRE BARRAT**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Interprétation théorique des expériences décrites dans les Notes précédentes (2).

Pour calculer les formes des raies de résonance magnétique, on considère habituellement (1) un ensemble d'atomes, soumis simultanément et brusquement à la perturbation du champ H_1 tournant autour du champ statique H_0 , qui passent alors dans une superposition cohérente des états correspondants aux divers sous-niveaux Zeeman; et l'on suppose l'existence d'une probabilité par unité de temps pour qu'une perturbation de nature aléatoire (émission spontanée de rayonnement, collisions, etc.) arrache brusquement les atomes à cette superposition. Cette hypothèse n'est plus valable dans les expériences de résonance magnétique nucléaire dans l'état fondamental des isotopes impairs du mercure, précédemment décrites (2). En effet, l'irradiation lumineuse utilise sélectivement un seul niveau hyperfin de l'état excité, et la probabilité $1/T_m$ par unité de temps, pour que les atomes du sous-niveau m de l'état fondamental soient excités par un photon, dépend de m . Nous représentons l'intensité de l'irradiation lumineuse par la moyenne de ces probabilités $1/T_p = 1/(2I + 1) \sum (1/T_m)$ (I , spin nucléaire). Mais nous ne pouvons plus parler d'une probabilité d'échappement à la superposition cohérente d'états, et devons réécrire les équations de base en tenant compte de l'irradiation.

L'isotope ^{199}Hg ($I = 1/2$) a dans l'état fondamental deux sous-niveaux $m = +1/2$ et $-1/2$. Dans le référentiel tournant autour de H_0 à la vitesse angulaire ω de H_1 la fonction d'onde d'un atome de l'état fondamental est

$$\psi(t) = a(t)\psi_{+\frac{1}{2}} + b(t)\psi_{-\frac{1}{2}}.$$

On montre avec la théorie quantique des champs qu'on peut représenter l'arrachement des atomes à la superposition cohérente ψ par absorption de photons en ajoutant aux termes diagonaux de l'hamiltonien, correspondant à chaque état m , un terme imaginaire $-i\hbar/2T_m$. Dans le cas étudié, l'irradiation σ^+ , conduisant au seul niveau hyperfin $F = 1/2$ de l'état excité de ^{199}Hg , excite les seuls atomes du sous-niveau $m = -1/2$ de l'état fondamental :

$$\frac{1}{T_{+\frac{1}{2}}} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{1}{T_p} = \frac{1}{2T_{-\frac{1}{2}}}.$$

L'hamiltonien total est alors

$$\mathcal{H} = \hbar \left\| \begin{array}{cc} -\frac{\omega - \gamma H_0}{2} & \frac{\gamma H_1}{2} \\ \frac{\gamma H_1}{2} & \frac{\omega - \gamma H_0}{2} - \frac{i}{T_p} \end{array} \right\|.$$

Le retour de l'état excité à l'état fondamental et la relaxation étant des phénomènes aléatoires, nous devons faire des moyennes sur tous les atomes. Nous utilisons la matrice densité $\rho = |\psi(t)\rangle\langle\psi^*(t)|$ (la barre représente la moyenne sur tous les atomes) qui conduit au système d'équations

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}(\mathcal{H}\rho - \rho\mathcal{H}^*) + \left\| \begin{array}{cc} \left(\frac{2}{3T_p}\right)\overline{bb^*} & 0 \\ 0 & \left(\frac{4}{3T_p}\right)\overline{bb^*} \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{cc} \frac{1 - \overline{aa^*}}{T_1} & \frac{-\overline{ab^*}}{T_2} \\ \frac{-\overline{a^*b}}{T_2} & \frac{1 - \overline{bb^*}}{T_1} \end{array} \right\|.$$

Le deuxième terme du second membre exprime le retour de l'état excité : les termes non diagonaux correspondants sont nuls parce que les atomes retournent dans des états purs incohérents; les coefficients des termes diagonaux sont déduits des probabilités de transition optique. Le troisième terme exprime la relaxation : les termes non diagonaux, qui expriment la cohérence entre les états, tendent vers zéro avec une constante de temps T_2 (relaxation transversale); les termes diagonaux, qui représentent les populations des sous-niveaux tendent vers 1 avec la constante de temps T_1 (relaxation longitudinale). En tenant compte de la normalisation choisie ($\overline{aa^*} + \overline{bb^*} = 2$) et en introduisant les nouvelles notations :

$$\begin{aligned} M &= \overline{aa^*} - \overline{bb^*}, & \Delta\omega &= \omega - \gamma H_0; \\ u &= \overline{ab^*} + \overline{a^*b}, & \frac{1}{\tau_1} &= \frac{1}{T_1} + \frac{k}{T_p} \quad \left(k = \frac{2}{3} \text{ pour } ^{199}\text{Hg}\right); \\ v &= i(\overline{ab^*} - \overline{a^*b}), & \frac{1}{\tau_2} &= \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_p}, \end{aligned}$$

on obtient un système différentiel linéaire aux trois inconnues M , u et v , qui, au changement près de τ_1 en T_1 et τ_2 en T_2 , est semblable à celui qu'obtenait Torrey à partir des équations macroscopiques de Bloch ⁽³⁾. Les calculs peuvent se développer de façon similaire avec cette différence que nous observons ici un signal lumineux proportionnel à $\overline{bb^*}$, qui varie comme M ; tandis que par la méthode radioélectrique, Torrey observait u et v . La solution stationnaire M_s donne la forme de raie

$$M_s = M_0 \left[1 - \frac{\gamma^2 H_1^2 \frac{\tau_1}{\tau_2}}{\Delta\omega^2 + \frac{1}{\tau_2} + \gamma^2 H_1^2 \frac{\tau_1}{\tau_2}} \right].$$

La largeur limite des courbes de résonance, extrapolée à H_1 nul, vaut $2/\tau_2 = 2(1/T_2 + 1/T_p)$. Elle est fonction linéaire de l'intensité lumineuse,

on en déduira T_2 . On vérifie que le transitoire observé en l'absence de radiofréquence ($H_1 = 0$), si l'on éclaire brusquement les atomes, est une exponentielle de constante de temps τ_1 . Si à la résonance ($\omega = \gamma H_0$) on applique brusquement au temps zéro un champ H_1 assez grand, la solution du système différentiel est avec une bonne approximation

$$M = M_s + (M_0 - M_s) e^{-t \frac{(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2})}{2}} \left[\cos \gamma H_1 t + \frac{\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2}}{2 \gamma H_1} \sin \gamma H_1 t \right].$$

Ce résultat est conforme aux observations ⁽²⁾ et permet de mesurer T_2 .

Cette équivalence des calculs quantique et macroscopique est liée à la valeur $1/2$ du spin. Elle disparaît dans le cas de l'isotope ^{201}Hg de spin nucléaire $3/2$. Le calcul est analogue au précédent : on ajoute à l'hamiltonien du champ H_1 des termes imaginaires. Le retour de l'état excité se fait dans des états purs incohérents (H_0 doit être assez grand pour que la séparation des sous-niveaux Zeeman de l'état excité soit grande devant leur largeur naturelle) et n'affecte encore que les termes diagonaux de la matrice densité. La relaxation se fait avec les constantes de temps T_1 pour les termes diagonaux et T_2 pour les termes non diagonaux. Nous traitons le cas de l'alignement par la lumière naturelle parallèle à H_0 (σ^+ et σ^-) : les symétries dans la matrice ρ réduisent de 16 à 5 le nombre des inconnues. Nous gardons les mêmes définitions pour τ_2 et τ_1 ($k = 0,36$ ou $1,04$ suivant que l'irradiation conduit au niveau hyperfin $F = 5/2$ ou $F = 3/2$ de l'état excité). Le taux de polarisation de la lumière réémise est proportionnel à la différence δ des populations des niveaux $m = 3/2$ et $m = 1/2$. La solution stationnaire δ_s est

$$\frac{\delta_s}{\delta_0} = 1 - \frac{3 \frac{\tau_1}{\tau_2} \gamma^2 H_1^2 \left(4 \Delta \omega^2 + \gamma^2 H_1^2 + \frac{1}{\tau_2^2} \right)}{\left(4 \Delta \omega^2 + 4 \gamma^2 H_1^2 + \frac{1}{\tau_2^2} \right) \left(\Delta \omega^2 + \gamma^2 H_1^2 + \frac{1}{\tau_2^2} \right) + 3 \left(\frac{\tau_1}{\tau_2} - 1 \right) \gamma^2 H_1^2 \left(4 \Delta \omega^2 + \gamma^2 H_1^2 + \frac{1}{\tau_2^2} \right)}.$$

Les courbes de résonance ont une largeur limite, extrapolée à H_1 nul, qui vaut $2/\tau_2$. Elles ont la même allure que les courbes de Majorana-Brossel ⁽¹⁾ conformément au résultat expérimental ⁽⁴⁾. Mais notre formule ne s'identifie avec celle de Brossel que dans le cas où $\tau_1 = \tau_2$.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(1) J. BROSSEL, *Thèse*, Paris, 1951; *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 622; J. M. WINTER, *Thèse*, Paris, 1958, n° d'archives au C. N. R. S. : 38.809.

(2) B. CAGNAC et J. BROSSEL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 253; B. CAGNAC et J. BROSSEL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 77.

(3) H. C. TORREY, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1059.

(4) B. CAGNAC, J. BROSSEL et A. KASTLER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1827; B. CAGNAC, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 863.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la tension d'oscillation d'un auto-oscillateur de type Maser en champ fort.* Note (*) de MM. **HENRI BENOIT** et **CLAUDE FRIC**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie en régime permanent à la fréquence de 29,66 MHz, la tension d'oscillation d'un auto-oscillateur de type Maser utilisant les protons d'un courant d'eau dont la polarisation macroscopique est rendue antiparallèle au champ directeur.

1. *Tension d'oscillation.* — Nous utilisons le montage de (1) dans lequel nous avons maintenu le facteur de retournement F constant et égal à $-0,83$ quelle que soit la valeur D du débit liquide. Nous avons étudié l'amplitude E de la tension d'oscillation (*fig. 1*) en fonction de la surtension et du débit, en nous plaçant au centre de la plage d'accrochage par un réglage fin du champ directeur H_0 .

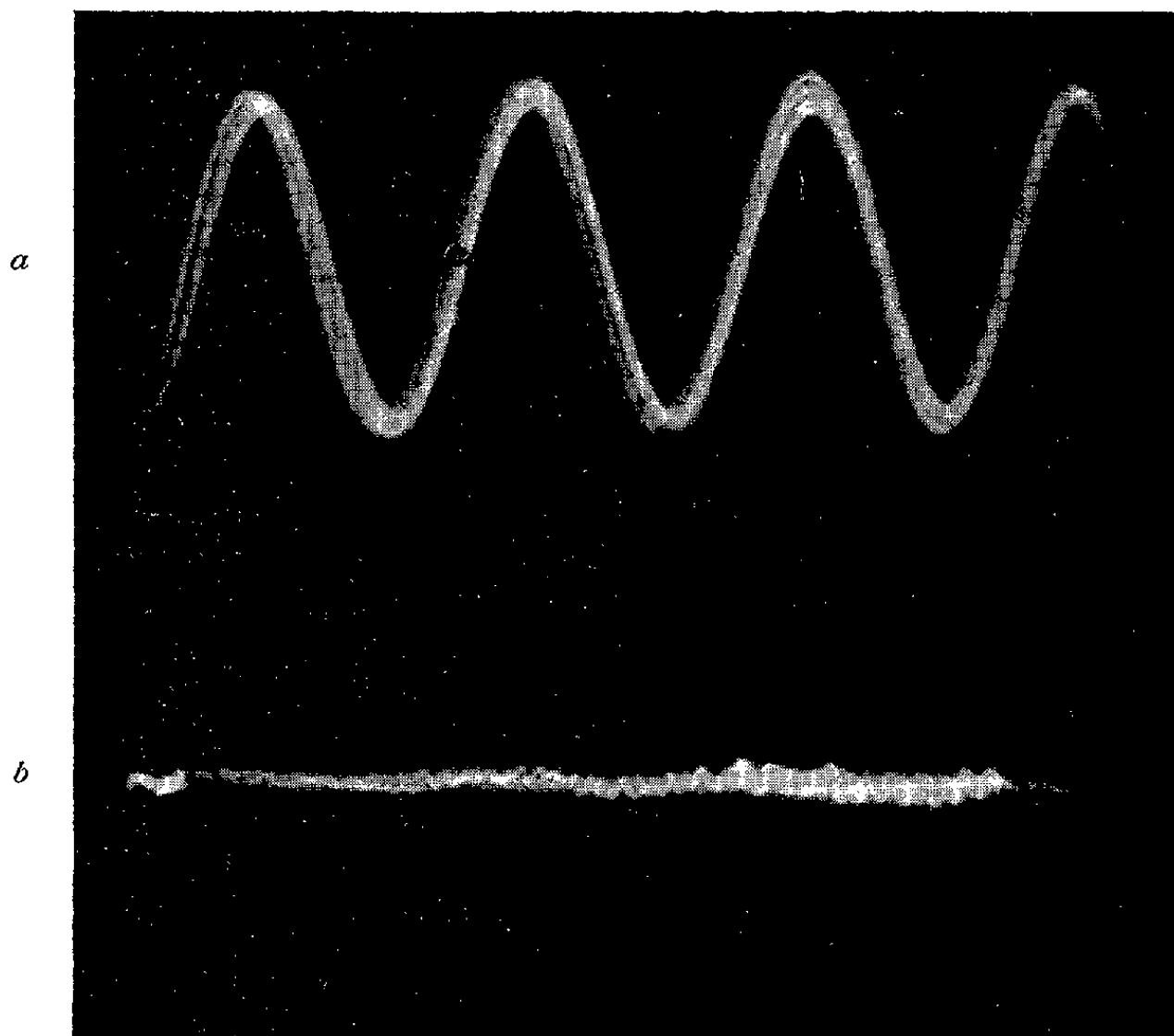


Fig. 1.

(a) Oscillation du Maser après hétérodynage. Balayage 20 Hz.

(b) Bruit correspondant en l'absence d'auto-oscillation, introduit principalement par les étages B. F. du récepteur.

L'examen des courbes expérimentales ainsi obtenues (*fig. 2*), montre que E n'est pas toujours une fonction croissante du débit, comme cela avait été constaté pour le Maser du même type dans les champs faibles (2).

Nous attribuons cet effet à la faible durée τ du séjour des protons dans la bobine du Maser, durée qui est comprise entre 6 et 30 ms suivant les valeurs du débit, alors qu'en champ faible cette durée atteignait 1 s.

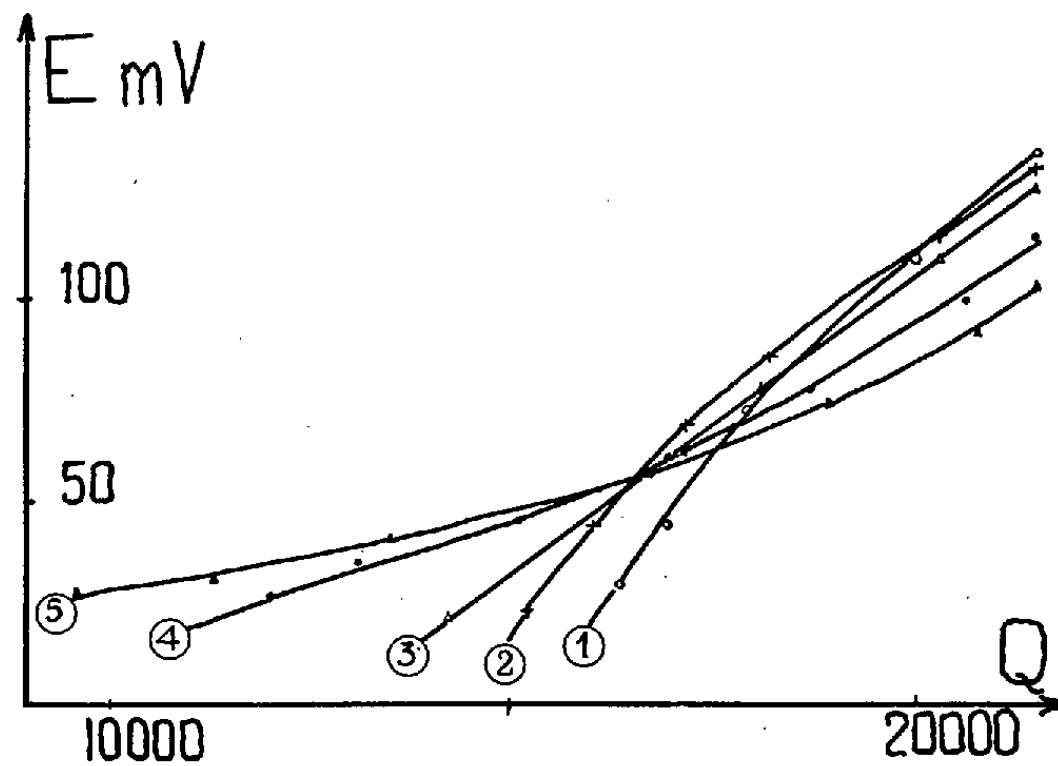


Fig. 2. — Tension d'oscillation E aux bornes de la bobine du Maser, en fonction de la surtension, et pour les débits : x cm³/s.
1. 5,05; 2. 3,9; 3. 2,75; 4. 1,57; 5. 1,03.

Nous avons cherché à expliquer cet effet théoriquement.

2. *Théorie de l'effet de débit.* — Supposons que le temps τ soit inférieur au temps T_2 , compte tenu de l'inhomogénéité du champ directeur sur le

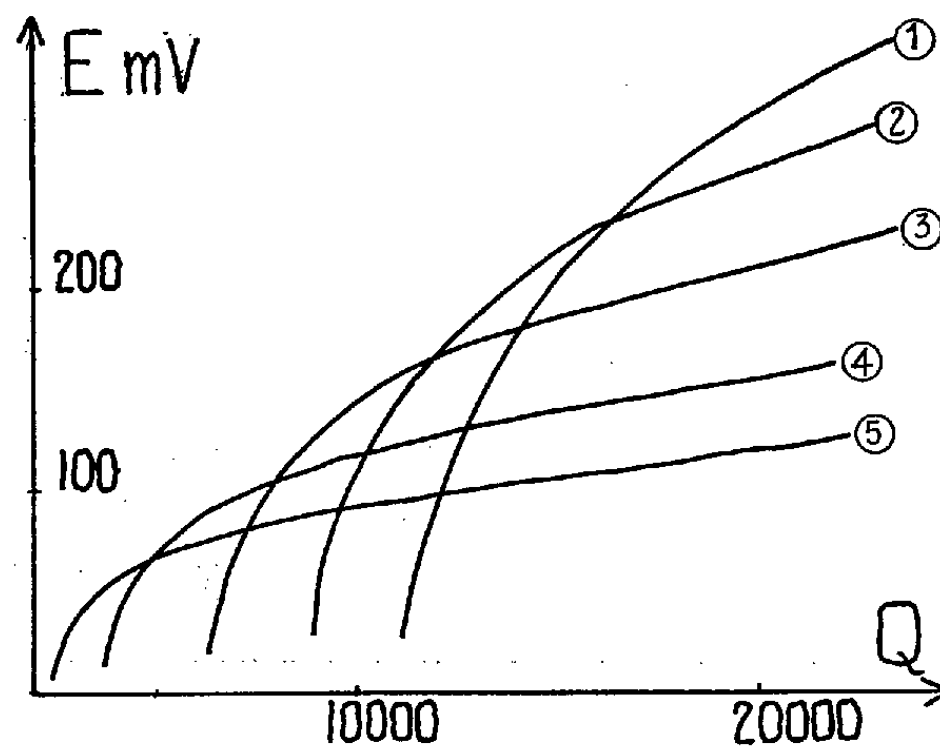


Fig. 3. — Courbes théoriques donnant la tension d'oscillation E , calculée à partir de l'équation (3), pour les mêmes valeurs du débit que précédemment, et en fonction de la surtension.

volume V_0 de la bobine du Maser. Si θ est l'angle que fait le moment magnétique $M = FM_0$ avec le champ directeur H_0 après le passage par la bobine B du Maser, nous avons

$$(1) \quad \theta = \gamma h_1 \tau = 2 \tau K E,$$

où h_1 est l'amplitude du champ radiofréquence tournant à la vitesse γH_0 dans B. Ce champ h_1 est proportionnel à la tension E et vaut sensiblement 5 mGs pour $E = 100$ mV.

L'énergie que cèdent les spins lors de leur passage dans la bobine du Maser se retrouve dans le circuit oscillant, ce qui s'écrit ⁽³⁾

$$(2) \quad MH_0 D (1 - \cos 2\tau KE) = \frac{E^2}{2R_p},$$

R_p étant la résistance parallèle du circuit oscillant.

L'étude théorique conduit à résoudre l'équation

$$(3) \quad \sin(K\tau E) - \frac{A_0}{\sqrt{Q}} KE\sqrt{\tau} = 0.$$

La figure 3 représente les courbes obtenues à partir de cette équation.

3. *Conclusion.* — Les courbes théoriques représentent l'allure générale des phénomènes observés, en particulier la décroissance du signal lorsque le débit croît pour les faibles valeurs de la surtension Q. Il subsiste cependant un écart notable avec les grandeurs absolues des résultats expérimentaux; nous l'attribuons aux hypothèses assez sommaires du calcul, en particulier, vitesse d'écoulement uniforme et inhomogénéité négligeable.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) C. FRIC, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 80.

(2) H. BENOIT, P. GRIVET et H. OTTAVI, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1985; 248, 1959, p. 220.

(3) N. BLØMBERGEN et R. V. POUND, *Phys. Rev.*, 95, n° 1, 1958, p. 8.

(Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,
B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses, Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Microanalyse thermique différentielle : exemples de tracés.* Note (*) de M. CHARLES MAZIÈRES, présentée par M. Louis Hackspill.

On donne des exemples de tracés obtenus avec le dispositif de microanalyse thermique différentielle, récemment décrit. Ces exemples concernant des échantillons de KNO_3 , NaNO_3 , Na_2SO_4 , mettent en évidence le caractère « oscillographique » de la méthode.

Dans une précédente Note ⁽¹⁾, nous avons décrit un dispositif de microanalyse thermique différentielle, utilisant des échantillons dont la masse

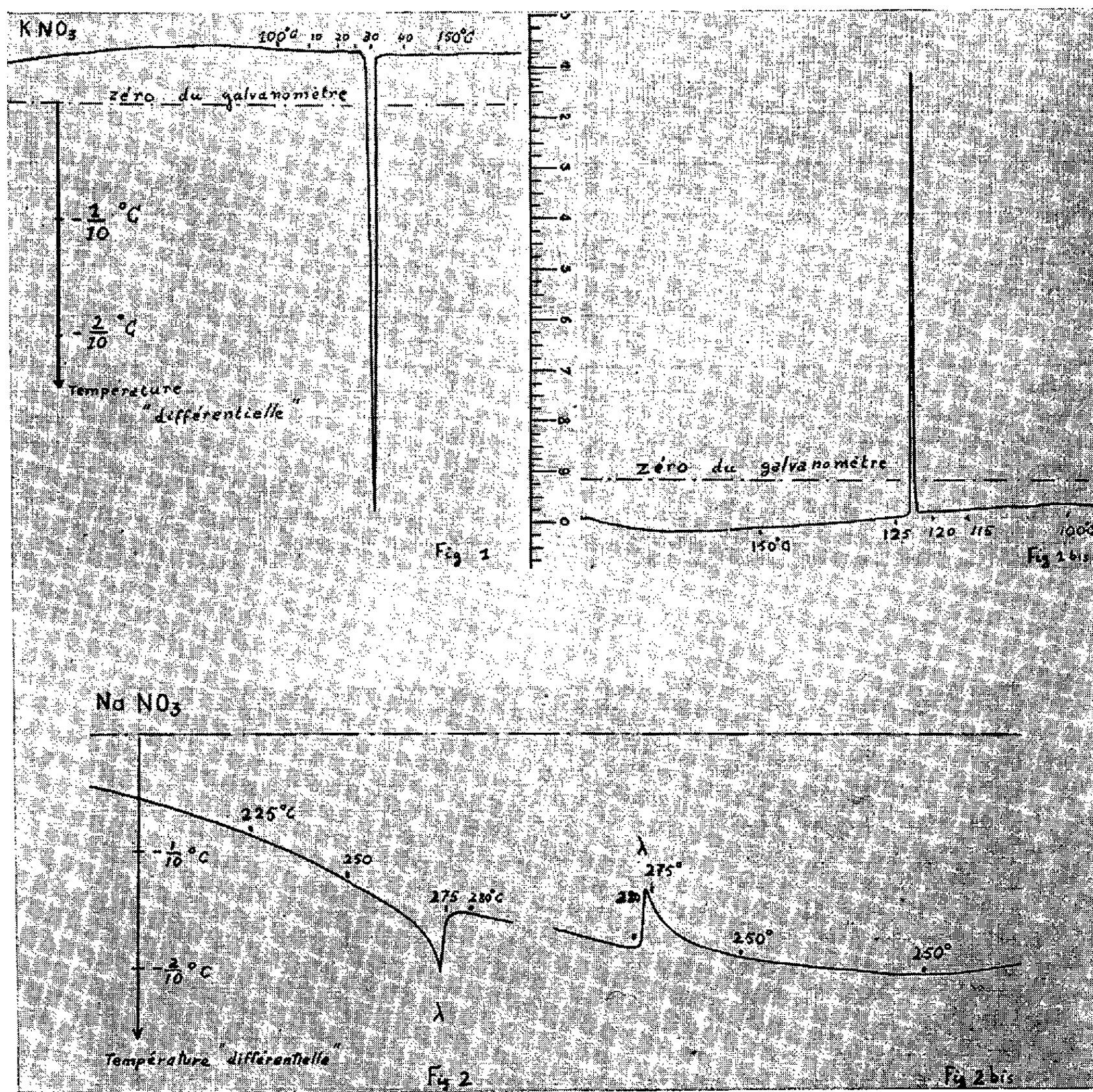
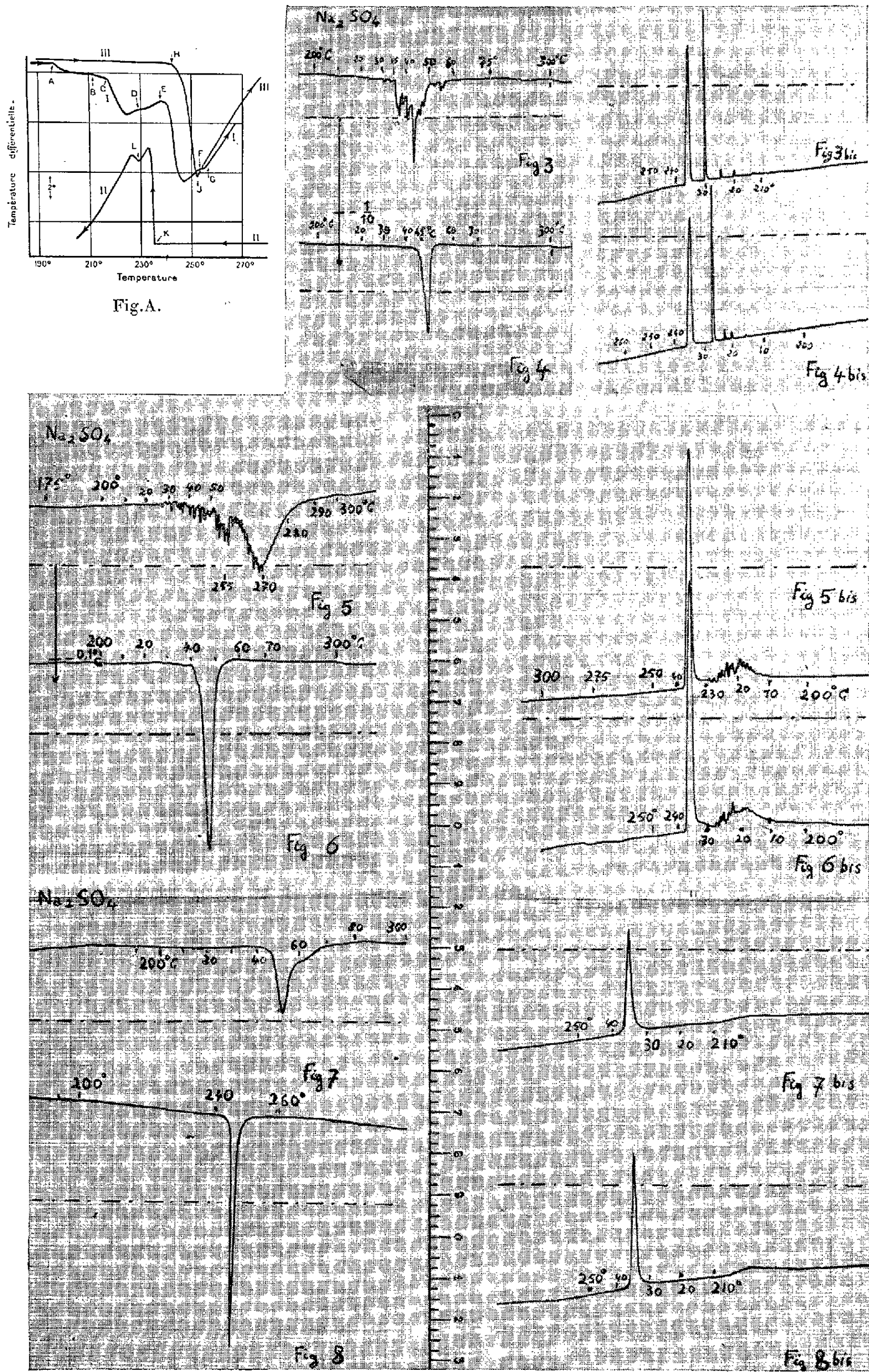


Fig. 1 et 1 bis. — Respectivement chauffage et refroidissement d'un fragment cristallin unique KNO_3 , $m \approx 40 \mu\text{g}$. Transformation orthorhombique \rightleftharpoons rhomboédrique.

Fig. 2 et 2 bis. — Transformation λ de $40 \mu\text{g}$ environ de NaNO_3 préalablement fondu dans le microcreuset.



EXPLICATION DES FIGURES.

La figure A reproduit des tracés obtenus par Kracek (*) dans son étude approfondie sur le polymorphisme de Na_2SO_4 anhydre. Kracek utilisait 2 à 3 g de substance dans son analyse thermique, et des « vitesses » de l'ordre de 1°/mn. I est le premier chauffage d'un échantillon, II le refroidissement consécutif, III le deuxième chauffage. Le tracé est donné comme terme de comparaison avec ce qui suit.

Fig. 3 et 3 bis. — Premier cycle de chauffage et refroidissement d'un fragment unique Na_2SO_4 anhydre, $m \approx 35 \mu\text{g}$.

Fig. 4 et 4 bis. — Deuxième chauffage et refroidissement du même.

Fig. 5 et 5 bis. — Premier cycle pour 40 à 50 μg de Na_2SO_4 broyé (sans précaution spéciale pour dessécher).

Fig. 6 et 6 bis. — Deuxième cycle du même échantillon.

Fig. 7 et 7 bis. — Poudre très fine de Na_2SO_4 obtenue par efflorescence du décahydrate, sous vide, en présence de P_2O_5 .

Fig. 8 et 8 bis. — Deuxième cycle du même échantillon.

est de quelques dizaines de microgrammes. S'il s'agit d'un fragment cristallin unique, ceci correspond couramment à des dimensions linéaires de 100 à 400 μ . Différemment, l'échantillon peut être une poudre, à grain moyen plus ou moins ténu : il est alors disposé dans le microcreuset à l'aide d'une sorte de microentonnoir et d'un poussoir : la contenance du creuset est d'environ 0,05 μl .

Nous voudrions, en montrant des tracés obtenus, mettre en évidence le caractère « oscillographique » de la méthode et, par suite, son « pouvoir de résolution » d'effets thermiques rapprochés.

Les figures ci-dessus sont des reproductions photographiques de tracés originaux. En abscisses, la vitesse de déroulement du papier était uniformément de 12 mm/mn. La température « absolue » de l'échantillon était reportée sur le tracé même, en cours d'expérience. On voit que ses variations dans le temps sont sensiblement linéaires et relativement rapides : de 10 à 15°/mn. Malgré cela, on notera que la dérive de la « ligne de base » du tracé (en l'absence d'effets thermiques) reste faible. En ordonnée, 0,1° C correspond uniformément à 23 mm.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2990.

(2) F. C. KRACEK, *J. Phys. Chem.*, 32, 1929, p. 1281-1303.

(Laboratoire de Chimie générale
du Conservatoire National des Arts et Métiers.)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mise en évidence de deux espèces de poly-dl-glutamate de benzyle*. Note (*) de M. GÉRARD SPACH, transmise par M. Gabriel Foëx.

L'étude du comportement hydrodynamique du poly-dl-glutamate de benzyle en solution diluée montre que ce polymère peut se présenter sous deux formes distinctes, liées à la nature du solvant de polymérisation. La conversion d'une forme en l'autre n'a pu être réalisée. Ces deux formes sont dues vraisemblablement à une succession différente des motifs monomères *d* et *l*.

Les propriétés des polymères comportant dans la chaîne des atomes asymétriques dépendent de la succession plus ou moins régulière des motifs monomères droits ou gauches. C'est ainsi que le poly-dl-oxypropylène préparé dans certaines conditions peut être stéréospécifique ⁽¹⁾. Il est possible qu'il en soit de même pour les polypeptides synthétiques dérivant d'acides α -aminés racémiques.

Nous avons étudié les propriétés du poly-dl-glutamate de benzyle et nous les avons comparées à celles, déjà connues, du poly-l-glutamate de benzyle ⁽²⁾.

La préparation du polymère a été effectuée par la méthode habituelle; le dérivé de Leuchs correspondant est polymérisé dans plusieurs solvants, benzène, dioxane et diméthylformamide, au moyen de quelques initiateurs [NaOH, méthanolate de sodium ⁽²⁾, triéthylamine]. Ceux-ci, ajoutés en proportions variables permettent d'obtenir des masses moléculaires échelonnées de 15 000 à 100 000.

Nous avons mesuré les viscosités intrinsèques $[\eta]$ des échantillons non fractionnés en solution dans la diméthylformamide (DMF) et dans l'acide dichloracétique (ADC). Les masses moléculaires moyennes en poids (M_w) ont été déterminées par la mesure de l'intensité de la lumière diffusée; à titre de vérification nous avons opéré, pour plusieurs échantillons, à la fois dans la DMF et dans l'ADC; les valeurs ainsi obtenues sont en bon accord.

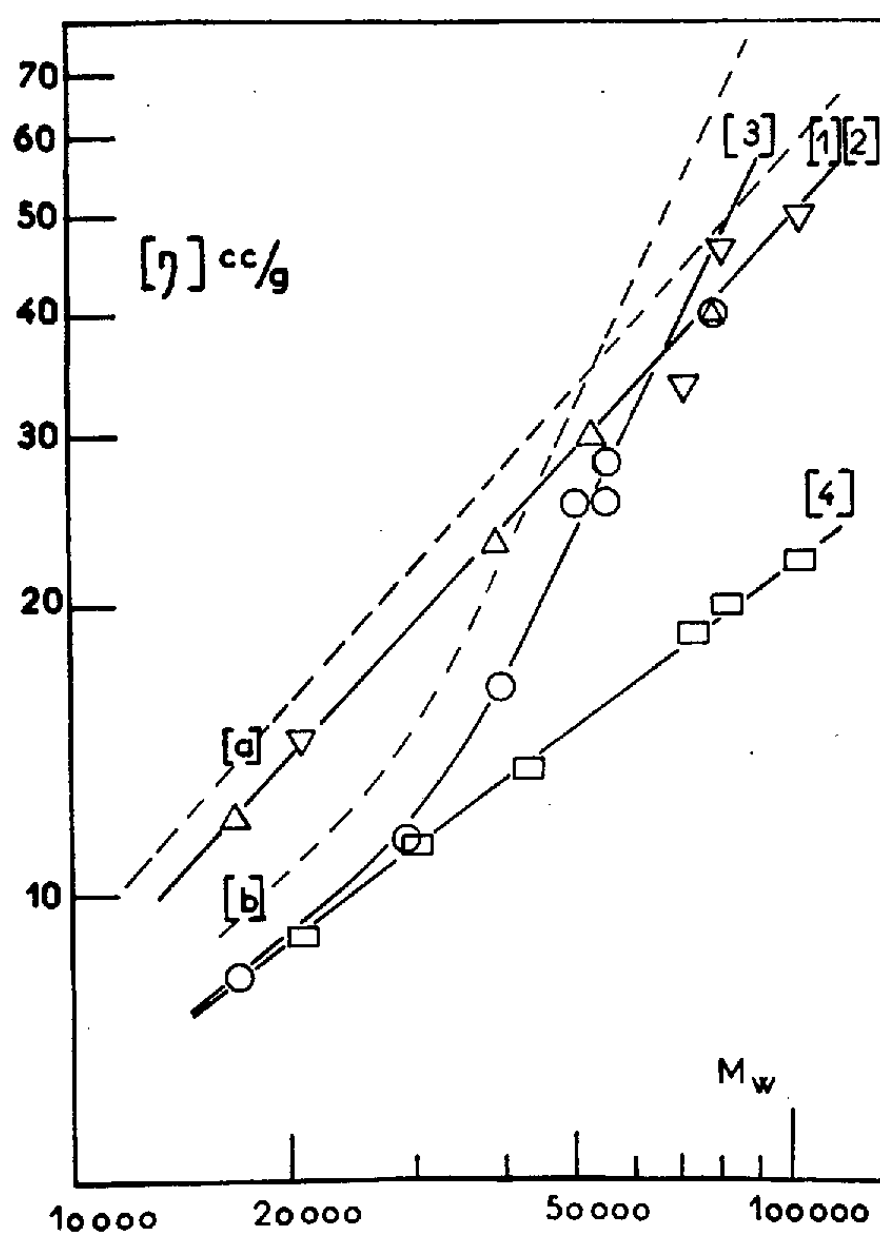
Sur la figure nous avons porté $\log [\eta]$ en fonction de $\log (M_w)$. Les résultats dans la DMF sont représentés par les deux courbes [3] et [4], distinctes pour les masses moléculaires supérieures à 30 000. La courbe [4] groupe tous les polymères, que nous appellerons du type A, dont le solvant de polymérisation était le benzène; elle peut être confondue avec une droite de pente $\alpha = 0,55$, ce qui permet de lier $[\eta]$ et M_w par la relation $[\eta] = KM_w^{0,55}$, couramment admise pour les molécules en chaîne statistique.

A la courbe [3] correspondent les échantillons polymérisés dans le dioxane ou la DMF (type B). Pour les masses supérieures à 30 000, cette courbe peut être assimilée à une droite de pente voisine de 1,5; ceci suggère pour

les molécules en solution une forme en bâtonnet rigide d'allongement proportionnel à la masse.

La comparaison de la courbe [3] et de la courbe [b] qui représente les viscosités intrinsèques du poly-*l*-glutamate de benzyle ⁽²⁾ met en évidence un comportement très voisin de ce polypeptide et du poly-*dl*-glutamate de benzyle de type B.

Tous les résultats des mesures de $[\eta]$ dans l'ADC se groupent, quel que soit l'origine des échantillons, sur une seule droite de pente 0,85, caractéristique de molécules en chaîne fortement solvatées.



Log $[\eta]$ en fonction de log M_w .
 La courbe 1 Δ représente $[\eta]$ dans l'ADC;
 , 2 ∇ représente » dans l'ADC;
 , 3 \circ représente » dans la DMF;
 , 4 \square représente » dans la DMF.

Les courbes en pointillé représentent les valeurs de $[\eta]$ mesurées dans l'ADC [a], dans la DMF [b], du poly-*l*-glutamate de benzyle ⁽²⁾.

Ces faits semblent indiquer l'existence de deux formes de poly-*dl*-glutamate de benzyle en solution dans la DMF, tout au moins au-dessus d'une certaine masse moléculaire. Leur existence apparaît liée à la nature et sans doute à la polarité du solvant de polymérisation. Nous n'avons pas observé d'effets dus à la nature de l'initiateur.

Comme dans l'ADC les deux types de polymère sont indiscernables, on peut se demander s'il ne serait pas possible de ramener les deux formes à une seule en ajoutant, par exemple, des quantités croissantes de DMF

à des solutions concentrées de polymère dans l'ADC. La valeur de la viscosité intrinsèque obtenue par extrapolation à concentration nulle en ADC devrait mettre en évidence cette modification de forme. Toutefois la DMF a l'inconvénient de réagir avec l'ADC; aussi avons-nous préféré la remplacer par le chloroforme. Nous avons, au préalable, vérifié que les deux types de poly-*dl*-glutamate de benzyle peuvent être distingués dans ce solvant, à condition cependant d'y ajouter 5 % d'ADC pour obtenir une solution moléculairement dispersée.

Nous avons utilisé un échantillon de chaque type et mesuré les viscosités intrinsèques pour différentes concentrations du mélange CHCl_3 -ADC. L'expérience montre que les polymères ne subissent pas de modification par ce traitement : on retrouve les valeurs primitives de $[\eta]$ dans le solvant initial $\text{CHCl}_3 + 5\% \text{ ADC}$.

L'ensemble de ces résultats s'interprète en supposant que les deux types de poly-*dl*-glutamate de benzyle que nous avons caractérisés ne sont pas une seule et même espèce moléculaire qui prendrait, suivant les conditions expérimentales, des formes différentes, mais qu'ils possèdent chacun une structure déterminée. Il s'agit sans doute d'un enchaînement différent des motifs monomères *d* et *l* dans chaque espèce, hypothèse qui demande à être vérifiée et précisée par d'autres méthodes.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(¹) C. C. PRICE et M. OSGAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4787; M. OSGAN et C. C. PRICE, *J. Pol. Sc.*, 34, 1959, p. 157.

(²) P. DOTY, J. H. BRADBURY et A. M. HOLTZER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 947.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Appareil de mesure des anisotropies magnétiques*. Note (*)
de M. **ROBERT POINTEAU** et M^{me} **ÉLISABETH POQUET**, présentée par
M. Paul Pascal.

Appareil de mesure des anisotropies magnétiques inspiré de Krishnan. Le cristal est suspendu à un point fixe dans un champ magnétique tournant dans un plan horizontal. L'avantage essentiel de cette disposition originale, avec la simplification du montage est la remarquable stabilité du cristal. La reproductibilité des mesures est ainsi excellente (angle critique mesuré à $1/1000^{\circ}$ ou $1/10\,000^{\circ}$).

PRINCIPE DE L'APPAREILLAGE. — Dans les appareils basés sur la deuxième méthode de Krishnan (¹) le cristal, suspendu à un fil de quartz fin (de quelques microns de diamètre) parallèlement à un de ses axes cristallins, est placé dans un champ magnétique homogène horizontal de direction fixe. On imprime une rotation à l'extrémité supérieure du fil de quartz; dans certaines conditions, il existe une valeur critique de l'angle de rotation à partir de laquelle l'équilibre du cristal devient instable; une augmentation infime de cet angle provoque le brusque retour du cristal à sa position d'équilibre initiale. La valeur critique de l'angle de rotation est liée simplement à l'anisotropie du cristal par la formule

$$C(\alpha_c - \theta_c) = \frac{m}{2M} H^2 (\chi_1 - \chi_2) \sin 2\theta_c$$

(on suppose que la torsion du fil de quartz était nulle au départ)

C, constante de torsion du fil de quartz;

m, masse du cristal;

α_c , angle critique de rotation du fil;

M, masse moléculaire du composé;

H, champ magnétique;

θ_c , angle critique du cristal avec la direction du champ;

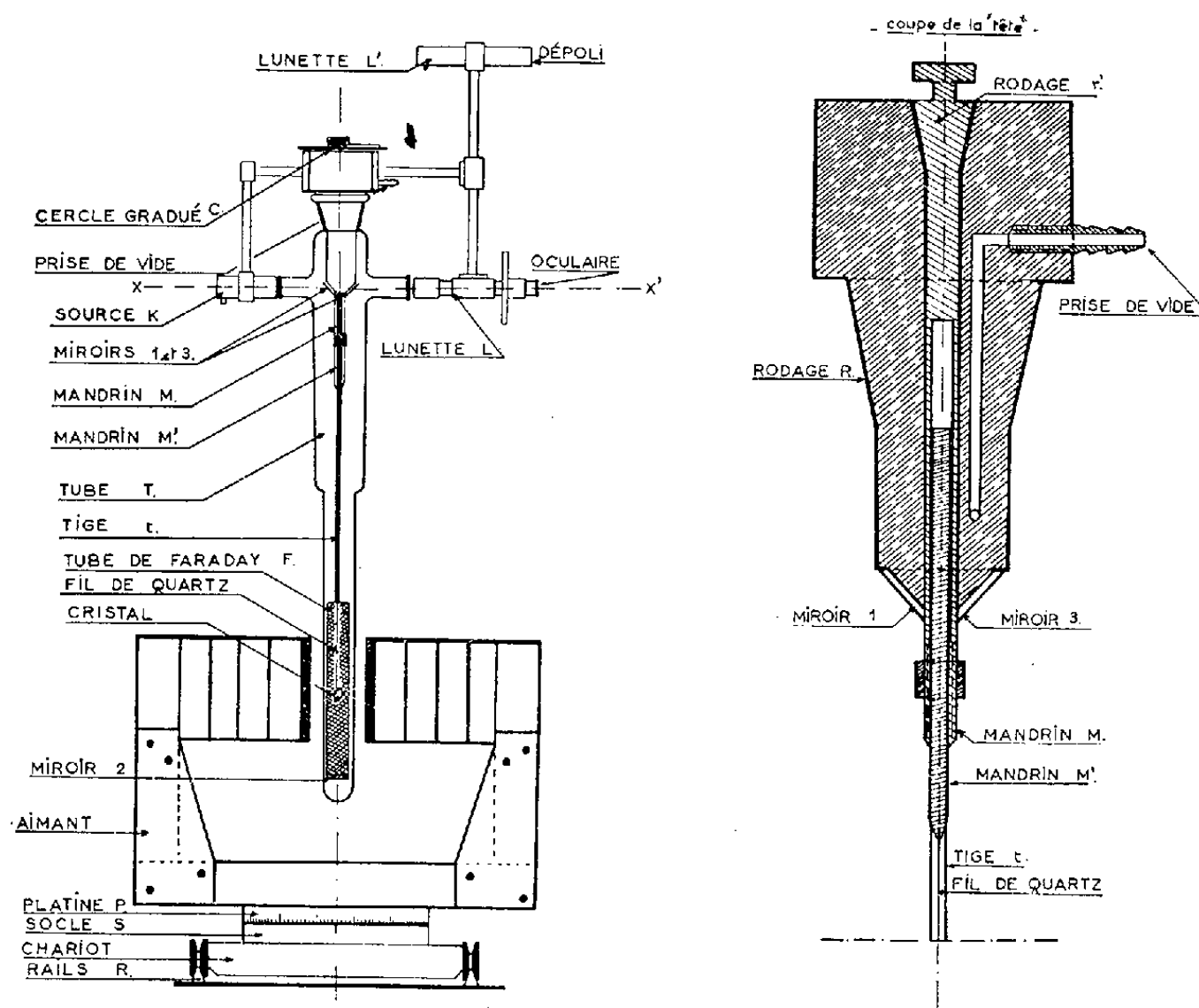
$\chi_1 - \chi_2$, anisotropie moléculaire dans le plan horizontal (on suppose χ_3 parallèle à l'axe de suspension).

C'est l'angle critique α_c qu'on mesure.

Dans notre appareil, nous faisons tourner le champ magnétique autour de l'axe de suspension du cristal (l'extrémité supérieure du fil de quartz restant fixe); ceci équivaut rigoureusement, d'un point de vue relatif, à la première manière de procéder. (La formule précédente reste donc valable : α_c représente alors l'angle critique de rotation du champ.)

DESCRIPTION. — 1^o *L'aimant et son système d'entraînement*. — Le champ utilisé (2 500 Gs) est produit par un aimant permanent, sa stabilité ne pose ainsi aucun problème. L'aimant repose sur une platine P tournant par rapport à un socle S, lui-même fixé à un chariot mobile sur les rails R.

2° *Système de suspension du cristal.* — La « tête » d'anisotropie, indépendante du dispositif d'entraînement de l'aimant pour assurer la stabilité maximale, est une partie importante de l'appareil. Elle supporte le cristal qu'on étudie et tous les dispositifs nécessaires aux mesures. La mobilité de l'aimant rend obligatoire cette disposition qui par ailleurs facilite et simplifie les manipulations. La « tête » est en bronze. Elle est traversée en son centre par un mandrin cylindrique en bronze M mobile en rotation; un deuxième mandrin M' (auquel est collé le fil de quartz supportant le cristal) en laiton coulisse dans M.



Deux tiges t de 6 mm de diamètre viennent se loger dans la « tête » de part et d'autre de M, l'une en laiton, l'autre en cuivre et creuse afin de recevoir un thermocouple. Elles supportent un tube amovible F en bronze qui a un double rôle : assurer la protection électrostatique du cristal en agissant comme cage de Faraday (il est relié à la terre); assurer le guidage du tube extérieur de protection T en pyrex.

On peut faire le vide dans T à l'aide de la prise V lorsqu'on fait une étude à basse température. Un premier rodage r verre-bronze sert à raccorder de façon étanche le tube à la tête. La nécessité de modifier la position du cristal une fois sous vide impose la présence du deuxième rodage r' métal-métal.

Un cercle gradué c permet de repérer la rotation d'une aiguille fixée au mandrin M, donc la rotation du cristal qui en est solidaire.

3° *Système optique.* — L'observation du cristal ne peut être directe (présence du tube cage de Faraday, mobilité de l'aimant).

Deux bras fixés à la partie supérieure de la « tête » supportent la source K et les lunettes L et L'. A sa partie inférieure deux faces planes opposées taillées à 45° sur l'horizontale reçoivent les miroirs 1 et 3. Le cristal est éclairé en lumière sensiblement parallèle à l'aide de la source K, par l'intermédiaire des miroirs 1 et 2 portés par le fond du tube K. Un miroir 3 à 45° renvoie les rayons lumineux dans la direction XX'. Un montage revolver permet soit, d'observer le cristal par l'oculaire de la lunette L, soit sur le dépoli de la lunette L'. La lunette L possède un réticule et un cercle gradué avec vernier. Elle sert à déterminer avec précision l'orientation du cristal.

Les parties mobiles de l'appareil sont entièrement indépendantes de la suspension du cristal. La rotation de ce dernier, entraînée par celle de l'aimant est donc pure de tout mouvement parasite : oscillations, vibrations, précession autour de l'axe de rotation, comme ce peut être le cas lorsque le cristal est entraîné directement. C'est là un des avantages essentiels, avec la simplicité des moyens mis en œuvre, de la disposition que nous avons adoptée pour la construction de notre appareil. La reproductibilité des mesures effectuées ainsi s'est avérée excellente (écarts de 1 à 2° entre plusieurs mesures identiques pour des angles critiques de rotation allant de 60 à 80°). Signalons, en outre, la facilité des manipulations nécessitées par les mesures. Enfin dans le cas où l'on opère à basse température, donc sous pression très réduite, le maintien du vide dans le tube de protection ne pose aucun des problèmes suscités d'habitude par le mouvement de rotation de la suspension du cristal, celle-ci restant immobile en cours de mesure.

Les mesures ne sont évidemment comparables entre elles que si l'axe de rotation de la platine, l'axe de suspension du cristal et l'axe de symétrie de l'aimant sont confondus. Cela exige un réglage soigneux mais définitif, lors de la mise en place de l'appareil.

Nous avons procédé à la mise au point de notre appareil dans l'intention de mesurer tout d'abord, de manière absolue et aussi précise que possible, l'anisotropie de quelques corps organiques qui nous serviront de référence indispensable pour les mesures ultérieures.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) *Phil. Trans.*, A 234, 1934-1935, p. 267-268.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Existence d'un hémichlorhydrate d'acide amino-11 undécanoïque*. Note (*) de M. MICHEL GUINOT, transmise par M. Charles Dufraisse.

Mise en évidence et caractérisation d'un hémichlorhydrate de l'acide amino-11 undécanoïque $\text{HCl} \cdot 2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}_2\text{H}]$.

L'acide amino-11 undécanoïque est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué. Il reprécipite par l'action d'une base. Sur la courbe représentant la variation du pH au cours de l'addition d'ammoniaque (*fig. 1*, courbe 1), la précipitation se manifeste (avec un certain retard) par un seul palier.

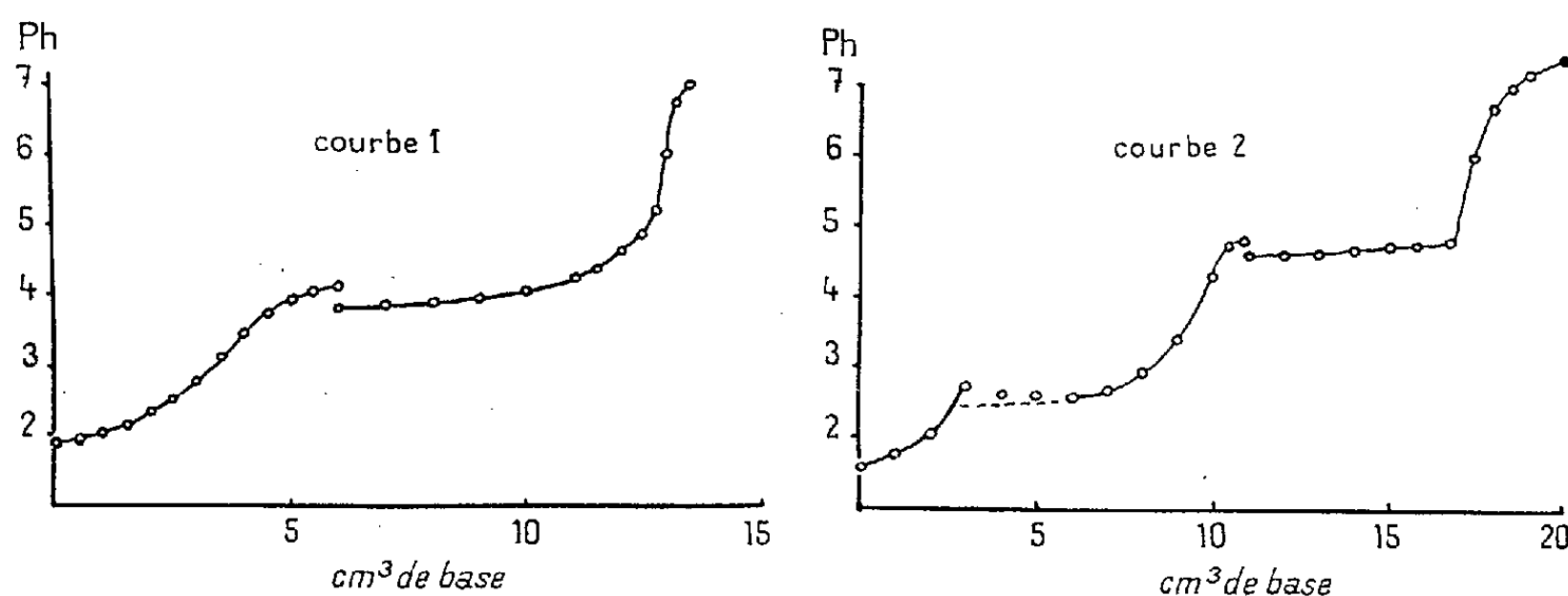


Fig. 1.

Nous avons observé fortuitement une autre forme de courbe avec deux paliers de longueurs égales (*fig. 1*, courbe 2). Le précipité recueilli à la fin du premier palier correspond à la formule $\text{HCl} \cdot 2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}_2\text{H}]$.

Analyse : $\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$, calculé %, N6,4; Cl8,10; trouvé %, N6,4-6,6; Cl 8,1 \pm 0,1.

Cet hémichlorhydrate est stable et peut être desséché sous vide à 75° sans décomposition. Il fond à 157-158°, tandis que le chlorhydrate normal $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}_2\text{H}$ fond à 143-144° et l'acide amino-11 undécanoïque à 186°.

La courbe à deux paliers se retrouve régulièrement si l'on prend soin d'amorcer la cristallisation par quelques petits cristaux d'hémichlorhydrate avant que commence la précipitation de l'acide amino-11 undécanoïque, c'est-à-dire vers pH 3 pour les concentrations habituellement utilisées de 5 à 20.10⁻² ion-g/l. La première précipitation fortuite de l'hémichlorhydrate a sans doute été provoquée par une contamination accidentelle due à un hémichlorhydrate de l'acide amino-11 undécanoïlglycine que nous avons eu l'occasion de préparer peu de temps auparavant (1).

L'hémichlorhydrate de l'acide amino-11 undécanoïque se distingue nettement du chlorhydrate et de l'acide par son cliché de diffraction de rayons X et par son spectre d'absorption infrarouge (fig. 2).

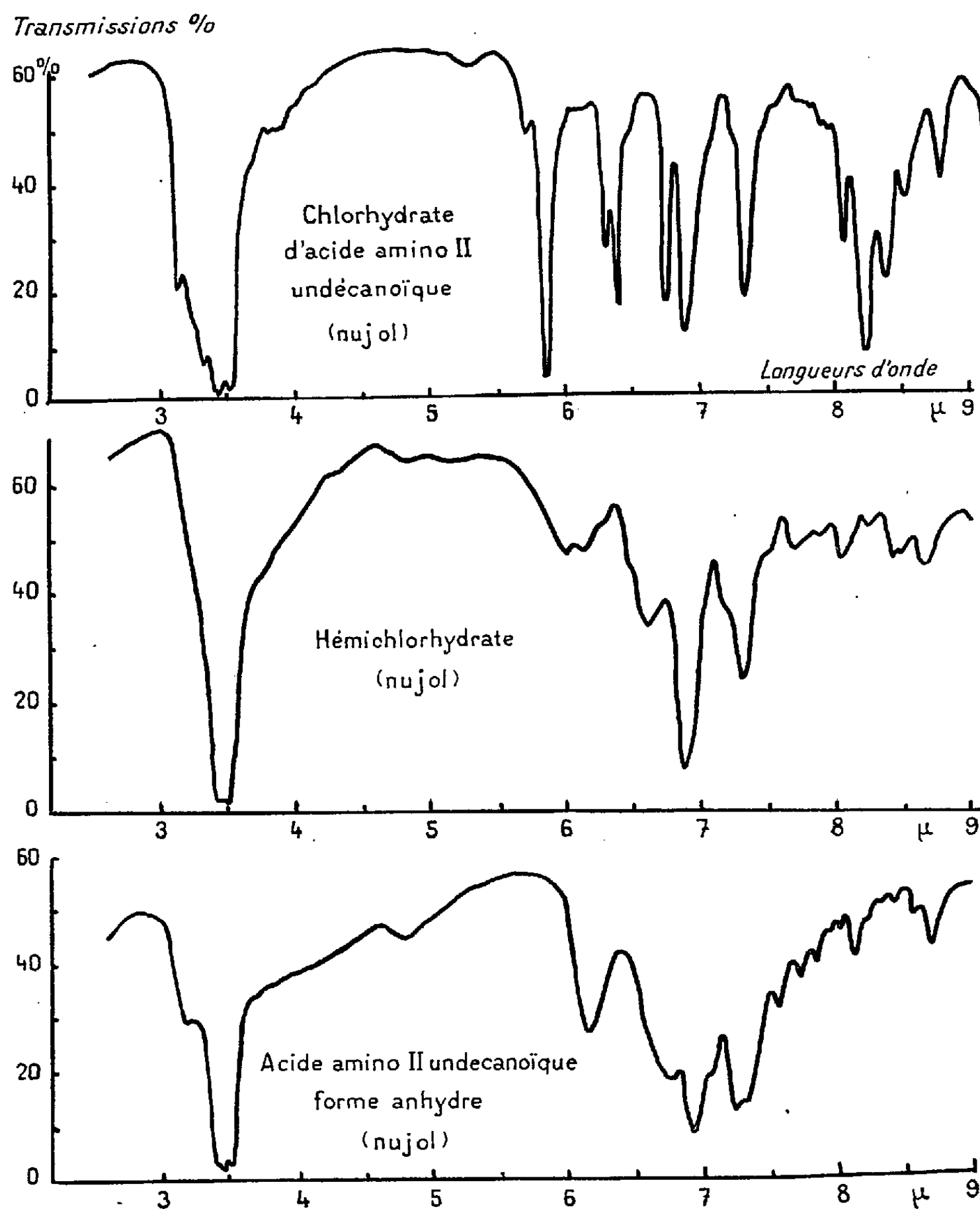


Fig. 2.

Le spectre d'absorption infrarouge de l'acide amino-11 undécanoïque a été décrit précédemment ⁽²⁾. Le spectre du chlorhydrate est semblable à ceux qui ont été obtenus par Gaumann et Gunthard ⁽³⁾ pour d'autres chlorhydrates d' ω -aminoacides. Il renferme à partir de 3,1 μ la bande large caractéristique des ions $R-NH_3^+$ qui déborde sur la bande des CH_2 . A 5,81 μ se manifeste la bande CO_2H et à 6,25 et 6,32 μ la bande double caractéristique de NH_3^+ ; l'autre bande NH_3^+ se retrouvant à 6,79 μ.

Le spectre de l'hémichlorhydrate ne présente pas la bande du groupement $R-HN_2$ vers 3μ . La bande CH_2 à $3,4\mu$ se trouve élargie vers les faibles longueurs d'onde, mais pas autant que pour le chlorhydrate. La bande CO_2H est déplacée jusqu'à 6μ . Par contre, on retrouve la bande $R-NH_3^+$ à $6,60\mu$. Entre les deux se situent trois bandes faibles ou des épaulements à $6,15$, $6,30$ et $6,45\mu$. La bande apparaissant vers $7,10-7,20\mu$ est trop faible pour être caractéristique de l'ion CO_2^- . On peut en conclure que les extrémités aminées de l'acide amino-11 undécanoïque sont vraisemblablement à l'état d'ion ammonium dans l'hémichlorhydrate et que les extrémités acides sont fortement perturbées, sans être véritablement à l'état ionique.

(*) Séance du 25 mai 1959.

(¹) G. CHAMPETIER et M. GUINOT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1822.

(²) J. DESPAS, J. KHALADJI et R. VERGOZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 1105; M. GUINOT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. .

(³) T. GAUMANN et H. GUNTARD, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1952, p. 53.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Semi-hydrogénation des mono- et des diquinols acétyléniques. Préparation d'arènes diéthyléniques.* Note (*) de MM. ROMUALD SKOWRONSKI, WLADYSŁAW CHODKIEWICZ et PAUL CADIOT, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les mono- et les diquinols acétyléniques ainsi que certains arènes acétyléniques ont été soumis à la semi-hydrogénation en présence de palladium déposé sur carbonate de calcium et empoisonné par de la quinoléine. Les diquinols éthyléniques obtenus ont été réduits en arènes correspondants par les sels stanneux.

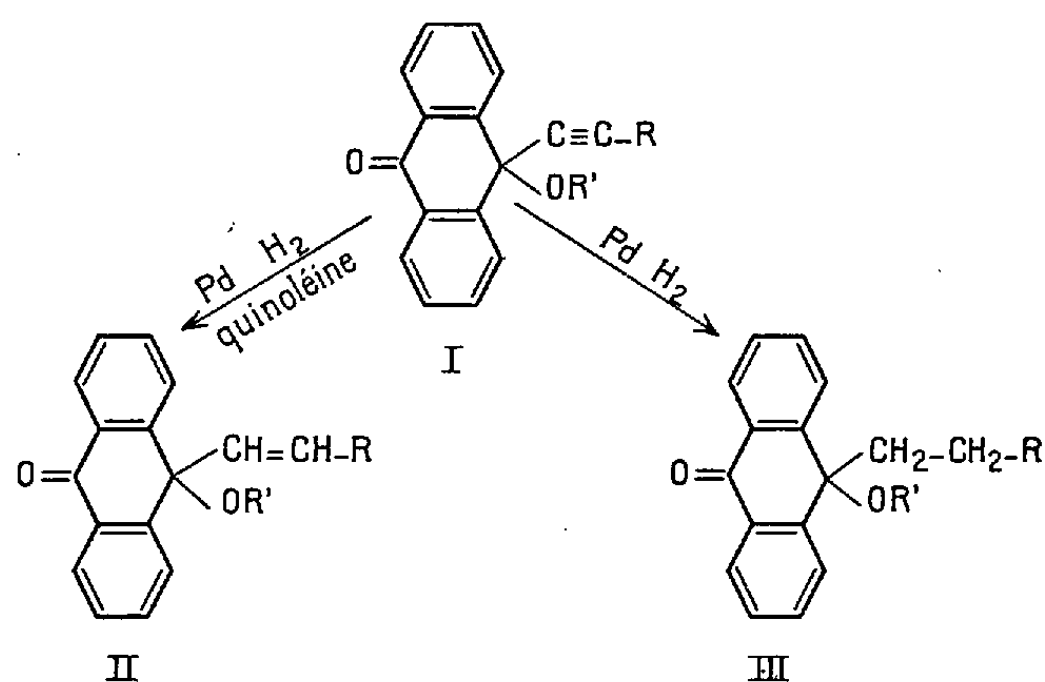
Un travail antérieur ⁽¹⁾ ayant mis à notre disposition des mono- et des diquinols acétyléniques, il nous a paru intéressant d'en étudier l'hydrogénation, en particulier en arrêtant la transformation au stade éthylénique.

Pour le choix du catalyseur nous nous sommes inspirés des travaux de H. Lindlar ⁽²⁾ et d'une étude plus récente de T. Fokuda et T. Kusama ⁽³⁾ relative à l'hydrogénation du butyne-diol.

Nous avons généralement utilisé un catalyseur à 0,5 % de palladium déposé sur carbonate de calcium (à raison de 50 à 100 g par mole d'acétylénique) empoisonné par la quinoléine (35 ml par mole d'acétylénique) et le tétrahydrofurane comme solvant.

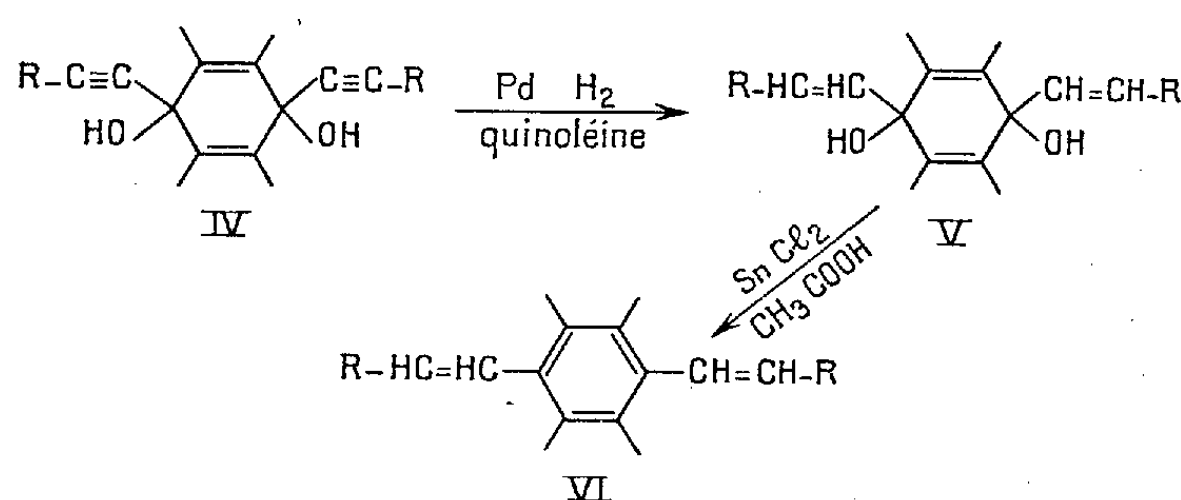
Une série d'expériences nous a montré que l'utilisation de ce type de catalyseur provoque un arrêt presque total de l'hydrogénation au stade éthylénique et par conséquent que l'empoisonnement au plomb ⁽²⁾ ne paraît pas indispensable. Sans quinoléine la courbe d'hydrogénation ne présente pas d'accident remarquable, et l'opération fournit le produit saturé.

Dans ces conditions les alcynyl-9 hydroxy-9 anthrones I ou leurs éthers méthyliques permettent d'obtenir soit les monoquinols éthyléniques II soit les monoquinols saturés III :



R.	R'.	II.		III.	
		Rdt (%).	F (°C.).	Rdt (%).	F (°C.).
—H	—H	78,5	145	97	108
—C ₆ H ₅	—H	97,5	156	92,5	168
—H	—CH ₃	90,5	86	77,5	62
—C ₆ H ₅	—CH ₃	83	108	76	128

Les diquinols acétyléniques IV dérivant de quinones diverses : *p*-benzoquinone, anthraquinone, phénanthrènequinone, ont été hydrogénés en diquinols éthyléniques V, dont la plupart s'aromatisent facilement en arènes diéthyléniques VI :



Certains arènes du type VI ont été antérieurement préparés par déshydratation ou déshydrobromuration en particulier par R. Deluchat ⁽⁴⁾ et G. Rio ⁽⁵⁾.

Il faut noter que les méthodes employées par ces auteurs conduisent plus particulièrement aux composés trans, tandis que la méthode d'hydrogénation conduirait à des structures cis, structures que nous nous proposons de vérifier.

Quinone de départ.	R.	V.		VI.	
		Rdt (%).	F (°C.).	Rdt (%).	F (°C.).
<i>p</i> -benzoquinone.....	—H	85	103	(*)	—
Anthraquinone.....	—H	93	212	93	141
	—C ₆ H ₅	82	189	80	196
Phénanthrènequinone....	—CH ₂ —C(OH)(C ₆ H ₅) ₂	98 (**)	168	—	—
	—H	76	85	(***)	—

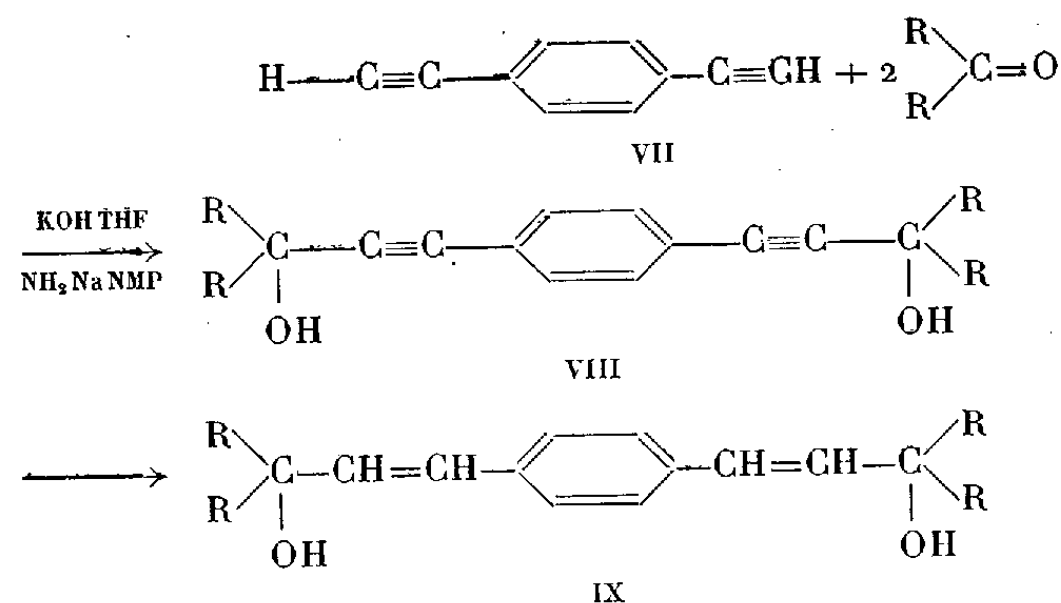
(*) Le produit obtenu lors de l'aromatization présente une grande tendance à la polymérisation.

(**) Produit de départ (F 172) obtenu par condensation du diphenyl-1,1 butyne-3 ol-1 sur l'anthraquinone au moyen de l'amidure de sodium dans la N-méthylpyrrolidone ⁽¹⁾.

(***) La méthode d'aromatization utilisée s'est montrée inefficace dans ce cas.

Les glycols acétyléniques VIII, dont deux exemples ont déjà été signalés par nous ⁽¹⁾, sont obtenus en condensant certains arènes diacétyléniques vrais VII avec des cétones variées. Ces réactions sont conduites en présence de potasse ou d'amidure de sodium comme agent de condensation dans le tétrahydrofurane ou la N-méthylpyrrolidone suivant les cas.

Par semi-hydrogénation des glycols VIII on obtient les éthyléniques IX correspondants



Arène de départ.	R.	VIII.		IX.	
		Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).
<i>p</i> -diéthynylbenzène.....	—CH ₃	97	163	85	72
	—C ₆ H ₅	98	220	81	226
	—C ₆ H ₄ —OCH ₃ . <i>p</i>	98	176	98	146
Mésodiéthynylantracène.....	—CH ₃	96	217	98	186
	—C ₆ H ₅	98	256	88	305
	—C ₆ H ₅ —OCH ₃ . <i>p</i>	90	178	94	252

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2061 et 247, 1958, p. 2383.

(2) H. LINDLAR, *Helv. Chem. Acta*, 35, 1952, p. 446.

(3) T. FOKUDA et T. KUSAMA, *Bull. Soc. Chim. Japan*, 31, 1958, p. 339.

(4) R. DELUCHAT, *Thèse*, Paris, 1953.

(5) G. RIO, *Ann. Chim.*, 9, 1954, p. 182.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude sur la structure cristalline du chlorhydrate de pyridine.* Note de M^{me} BERTHE RÉRAT, présentée par M. Jean Wyart.

Le chlorhydrate de pyridine C_5H_5N, HCl appartient au groupe de recouvrement $P2_1/m$. La maille a pour paramètres : $a = 7,63 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $b = 8,12 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $c = 4,80 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ \pm 1^\circ$. Elle contient deux molécules. L'atome de chlore, l'atome d'azote et un atome de carbone sont sur le plan de symétrie m . Les quatre autres atomes de carbone sont deux à deux symétriques par rapport à ce plan.

Les cristaux de chlorhydrate de pyridine ont été obtenus par refroidissement lent de leur solution hydroalcoolique. Ils sont très hygroscopiques et n'ont pu être étudiés qu'après avoir été placés dans des tubes de verre de Lindemann scellés à la paraffine aux deux extrémités. Ils ont la forme de tablettes rectangulaires et appartiennent au système monoclinique.

Le diagramme de Weissenberg de la strate $h\ 0\ l$ a été effectué en orientant l'axe binaire b parallèlement à l'axe de rotation. Il a donné les distances réticulaires des plans (100) et (001) à partir des réflexions $h\ 0\ 0$ et $0\ 0\ l$ du rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) et a, en outre, permis de mesurer l'angle β .

$$\begin{aligned} d_{100} &= 7,63 \pm 0,01 \text{ \AA}, \\ d_{001} &= 4,80 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ \beta &= 90^\circ \pm 1^\circ. \end{aligned}$$

La mesure de b a été fournie par un diagramme de Weissenberg de la strate $h\ k\ 0$.

$$b = 8,12 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

L'étude du réseau réciproque montre que les réflexions $0\ k\ 0$ sont systématiquement absentes pour $k = 2n + 1$. On en déduit que le groupe de recouvrement est soit $P2_1$, soit $P2_1/m$.

La valeur de la densité mesurée ($D_m = 1,30 \pm 0,02 \text{ g/ml}$) est en accord avec la valeur théorique ($D_x = 1,30 \pm 0,01 \text{ g/ml}$) calculée pour une maille contenant deux molécules. Les deux molécules sont en position générale dans le groupe $P2_1$ ou en position spéciale dans le groupe $P2_1/m$.

L'interprétation de la projection du diagramme de Patterson sur le plan (001) a permis de déterminer la position de l'atome de chlore. Le diagramme de densité électronique correspondant a été ensuite calculé en supposant le groupe de recouvrement centrosymétrique ($P2_1/m$) et en donnant à chaque facteur de structure le signe de la contribution trigonométrique de l'atome de chlore. L'apparition sur ce diagramme de molécules de pyridine assez nettement visibles a montré que l'hypothèse était correcte. Les atomes de chlore et d'azote et un atome de carbone sont sur le plan

de symétrie. Les autres atomes de carbone sont deux à deux symétriques par rapport à ce plan.

Les coordonnées obtenues sont les suivantes :

	<i>x.</i>	<i>y.</i>
Cl.....	0,830	0,250
N.....	0,163	0,250
C ₁	0,209	0,099
C ₂	0,333	0,099
C ₃	0,386	0,250

Elles donnent pour facteur résiduel :

$$R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|} = 0,29.$$

Le calcul de densité électronique utilisant les nouveaux signes des facteurs de structure fait apparaître très nettement les atomes de la molécule de pyridine en des positions sensiblement identiques aux précédentes.

L'étude de la projection de la structure sur le plan (010) est en cours.

PALÉOBOTANIQUE. — *Tendances évolutives dans le phylum des Charophytes.*Note de M. **LOUIS GRAMBAST**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les données de la paléontologie permettent de dégager certaines tendances évolutives qui se sont manifestées chez les Charophytes et concernent la morphologie de la fructification. Elles montrent que loin de constituer un groupe très anciennement fixé ces Charophytes représentent un phylum ayant donné naissance à des groupes divers qui se sont relayés au cours des temps.

L'histoire paléontologique du groupe des Charophytes est restée d'une façon générale très peu connue. Cet ensemble auquel on a accordé une ancienneté importante, a été considéré comme statique, très peu sujet à variation au cours des temps.

Toutefois, dans une période récente, d'assez nombreuses formes ont été découvertes, qui s'éloignent des types existant dans la nature actuelle. De la réunion des données ainsi acquises peuvent être dégagés certains faits, concernant l'histoire évolutive du phylum, que la littérature éparsée ne faisait pas apparaître.

Le premier représentant incontestable des Charophytes, le *Trochiliscus podolicus* Croft ⁽¹⁾, date du Dévonien le plus inférieur. L'ancienneté du groupe est donc effectivement très grande; il n'est même, peut-on dire, aucunement douteux qu'elle est plus considérable encore. Des traces en ont été perçues dans des terrains siluriens; il s'agit de formes proches des *Sycidium*.

Bien que ces *Pseudosycidium* ⁽²⁾ ne constituent qu'un élément d'appréciation peu sûr quant à l'âge des premières Charophytes connues, nous sommes tenté d'admettre, comme l'a fait Peck ⁽³⁾, que ce sont les Sycidiales qui correspondent aux formes les plus archaïques. Ces Sycidiales, dont la cellule œuf est entourée d'éléments verticaux multicellulaires nombreux, laissant au sommet un pore libre, constituent une lignée inadaptative qui s'éteint au Carbonifère inférieur.

A partir d'un type primitif de ce groupe, d'âge silurien ou peut-être plus ancien, type qu'il est permis d'imaginer pourvu de cellules verticales non cloisonnées, ont pu s'individualiser les premiers représentants des Trochiliscales. Ces Trochiliscales dont la gyrogonite montre des cellules spiralées dextres en nombre élevé et variable et un apex ouvert, disparaissent également au Carbonifère inférieur.

Toutefois, à partir de cette lignée sans avenir, a dû se détacher assez précocement un rameau dont les possibilités évolutives sont beaucoup plus considérables; il constitue la souche de toutes les Charales.

Au début, avec les *Eocharaceæ* fam. nov. ⁽⁴⁾, ces formes ne se différencient des *Trochiliscaceæ* que par le sens de l'enroulement des cellules spiralées, maintenant sénestres, mais toujours en nombre élevé et variable,

un pore subsistant au sommet de la gyrogonite. Avec les *Palæocharaceæ*, du Carbonifère supérieur, se sont déjà opérées une réduction et une fixation du nombre des éléments spiralés qui n'est plus que de six. Enfin certaines formes du Carbonifère supérieur montrant cinq cellules pariétales peuvent être considérées comme les premiers représentants des *Characeæ*. On connaît surtout le *Gyrogonites moreyi* Peck = *Porochara moreyi* (Peck) Mädlér, dont les cellules spiralées sénestres, concaves, délimitent un pore apical large.

Au Mésozoïque, dans la lignée des *Clavatoraceæ*, à partir de formes à gyrogonite nue, telles que *Stellatochara* Horn af Rantzien ⁽⁷⁾ du Trias, on assiste à l'élaboration progressive autour de la gyrogonite d'une enveloppe supplémentaire, ou utricule, composée d'éléments végétatifs.

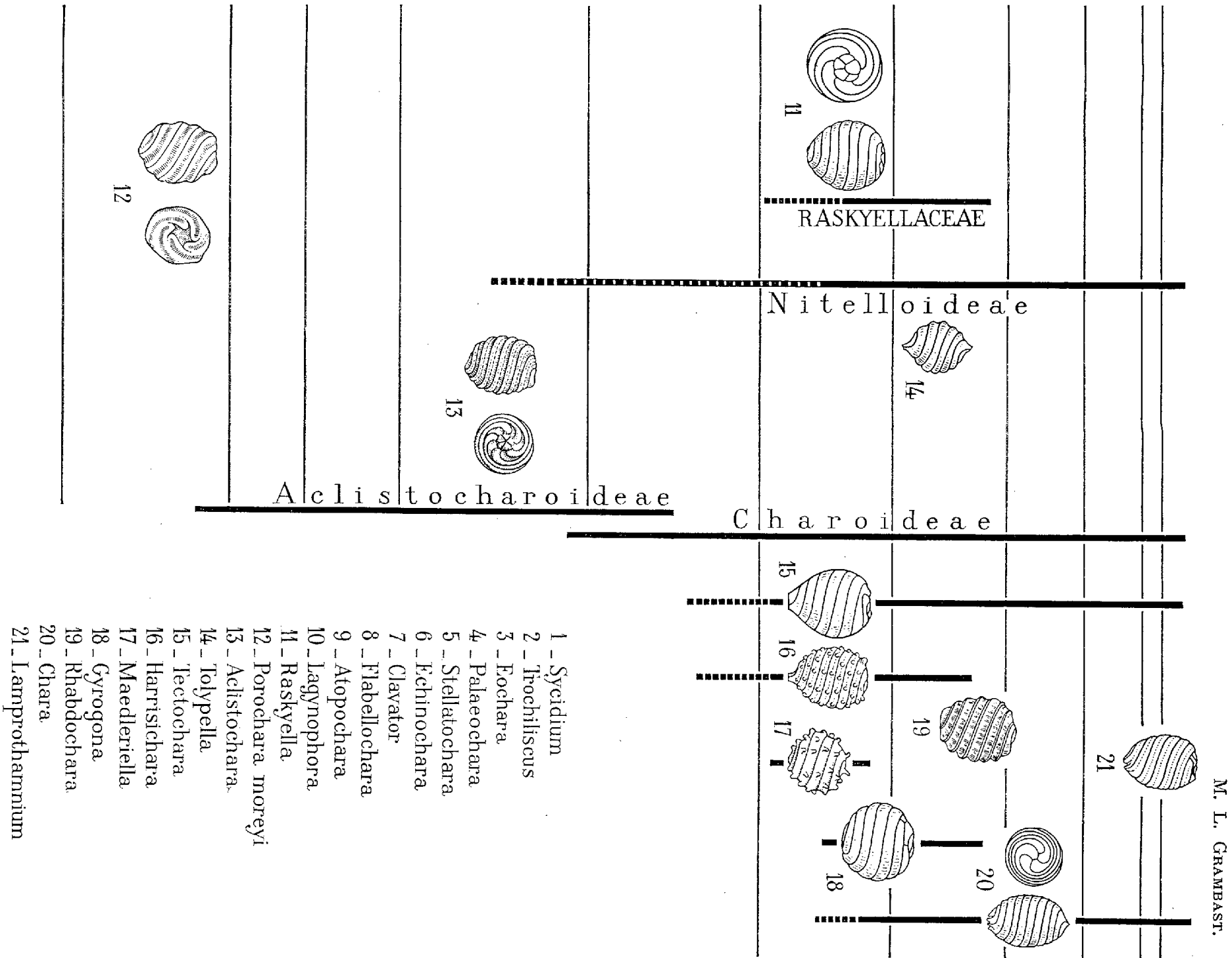
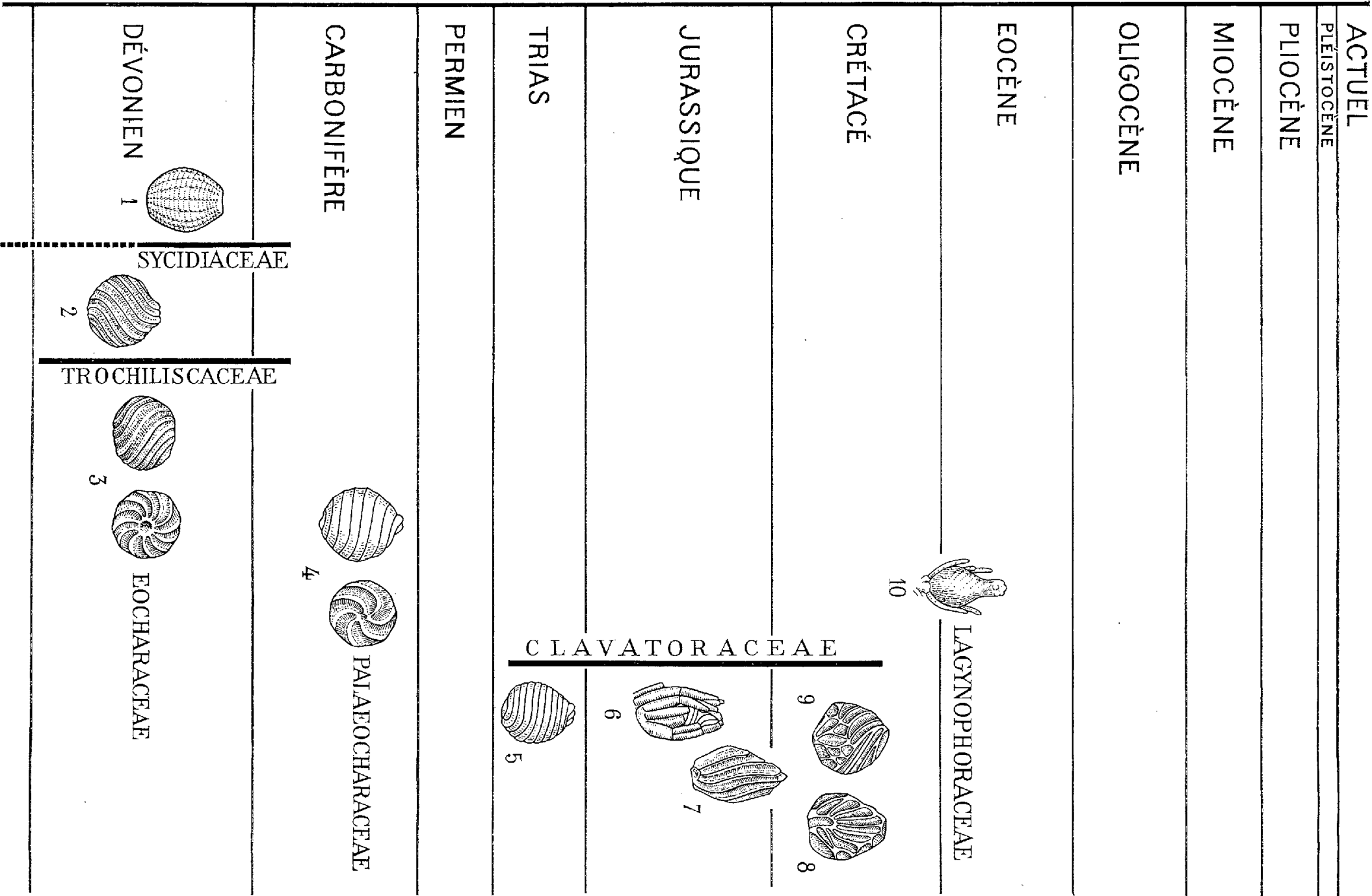
Ces éléments sont tout d'abord peu modifiés; chez *Echinochara* Peck ⁽⁸⁾ du Kimmeridgien, la structure des rameaux est reconnaissable. Chez *Clavator* Reid et Groves, du Portlandien, l'utricule formé de cellules allongées légèrement spiralées est déjà plus nettement différencié. Dans le genre *Flabellochara* gen. nov. ⁽⁹⁾ que nous connaissons du Jurassique supérieur et du Crétacé inférieur, l'enveloppe constituée de deux groupes principaux de cellules allongées, disposées en éventail autour d'une pièce basale, et de deux groupes secondaires latéraux, possède une symétrie bilatérale. Enfin chez *Atopochara* Peck de l'Aptien et du Cénomanién, où la symétrie est d'ordre trois, la structure de l'utricule est plus complexe encore.

Chez les *Clavatoraceæ* l'évolution porte donc essentiellement sur l'utricule; la gyrogonite qui y est enfermée paraît peu modifiée; elle garde une région apicale généralement étirée en un col ouvert au sommet.

Il est possible de supposer que les *Lagynophoraceæ* de la base de l'Éocène, dont la gyrogonite dépourvue d'enveloppe supplémentaire offre une morphologie semblable, sont des représentants dégradés des *Clavatoraceæ*.

Dans la famille des *Characeæ* la fructification reste nue et, à partir de formes à cinq cellules spiralées sénestres pourvues d'un pore apical largement ouvert, telles que *Gyrogonites moreyi* Peck du Carbonifère supérieur, on voit s'opérer une réduction de l'ouverture apicale; celle-ci subsiste diminuée chez les *Porochara* Mädlér ⁽¹⁰⁾-(¹¹) du Mésozoïque. Chez les *Aclistochara* Peck, elle est déjà fermée par les terminaisons amincies des cellules spiralées, une dépression persistant toutefois au sommet de la gyrogonite. Ces formes mésozoïques, *Porochara*, *Aclistochara*, sont de vraies *Aclistocharoideæ*. Chez les *Charoideæ* qu'on voit apparaître de façon discrète au Jurassique supérieur, la dépression apicale n'existe plus.

Au Paléogène (Éocène et Oligocène), les *Clavatoraceæ* et les *Aclistocharoideæ* ayant disparu, les *Charoideæ* sont les représentants essentiels du phylum. Dans ce cadre systématique réduit la différenciation est toutefois très intense. Des genres peu développés au Crétacé offrent une extension beaucoup plus considérable, des types nouveaux apparaissent



Évolution structurale de la fructification chez les Charophytes.
(Il n'a pas été possible de respecter les durées relatives des périodes géologiques.)

et dans chacun d'eux la diversité des espèces, lisses ou ornées, est souvent grande. Aussi, malgré l'extinction de diverses familles, les Charophytes, qui à côté des *Charoideæ* comptent des *Nitelloideæ* et des *Raskyellaceæ*, semblent, dans cette première partie des temps tertiaires être à leur apogée ⁽¹²⁾, ⁽¹³⁾.

Dès le Néogène commence leur déclin et, dans la nature actuelle, ne subsistent que sept genres appartenant aux seules *Characeæ*, lesquels, dans leur majorité, sont fort pauvres en espèces.

On voit donc que, loin de constituer une souche très anciennement figée dépourvue de possibilités évolutives, les Charophytes ont, depuis leur origine reculée, subi des modifications morphologiques notables. Celles-ci, chez les formes du Paléozoïque, concernent tout d'abord l'orientation des cellules pariétales de la gyrogonite, puis la réduction et la fixation de leur nombre; ensuite, au Mésozoïque, chez les *Clavatoraceæ*, un utricule composé d'éléments végétatifs a été progressivement élaboré autour de la gyrogonite; enfin, chez les *Raskyellaceæ* et les *Characeæ*, s'est opéré, par des voies différentes, la fermeture du pore apical persistant dans les autres lignées. Ainsi les Charophytes ont-elles donné naissance à des groupes divers qui se sont relayés au cours des temps.

(1) W. N. CROFT, *Bull. Brit. Mus. (Hist. Nat.)*, *Geol.* 1, 1952, p. 189-220.

(2) A. HACQUAERT, *Bull. Mus. Roy. Hist. Nat. Belgique*, 8, 1932, p. 1-22.

(3) R. E. PECK, *J. Pal.*, 8, 1934, p. 83-119.

(4) R. E. PECK, *J. Pal.*, 10, 1936, p. 764-768.

(5) A. KARPINSKY, *Mém. Com. Géol.*, 27, 1906, p. 1-166.

(6) *Eocharaceæ* nov. fam. Diagnose : Charophytes dont la gyrogonite présente des cellules spiralées sénestres en nombre élevé (en moyenne supérieur à six) et variable, délimitant un pore à l'apex. Genre type : *Eochara* Choquette 1956, basé sur *Eochara wickendeni* Choquette 1956, *J. Pal.*, 30, p. 1373, fig. 1-7.

(7) H. HORN AF RANTZIEN, *Opera Bot.*, 1, 1954, p. 1-83.

(8) R. E. PECK, *Geol. Survey Prof. Paper*, 294 A, 1957, p. 1-44.

(9) *Flabellochara* nov. gen. Diagnose : *Clavatoraceæ* dont l'utricule est composé de deux groupes principaux de cellules allongées, divergentes à partir d'un élément basal, alternant avec deux groupes secondaires variables. Type du genre : *Flabellochara harrisi* (Peck) nov. comb. = *Clavator harrisi* Peck 1941, *J. Pal.*, 15, p. 292-294, pl. 42, fig. 28-34.

(10) K. MÄDLER, *Geol. Jb.*, 67, 1952, p. 1-46.

(11) K. MÄDLER, *Geol. Jb.*, 70, 1955, p. 265-328.

(12) L. GRAMBAST, *Rev. Gén. Bot.*, 64, 1957, p. 339-362.

(13) L. GRAMBAST, *Thèse*, Paris, 1958, (sous presse).

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'isolement d'une flavanone à partir d'une Crassulacée indigène, le Sedum altissimum Poir.* Note (*) de MM. **RENÉ-RAYMOND PARIS** et **PIERRE FRIGOT**, présentée par M. René Souèges.

Des tiges et feuilles sèches de *Sedum altissimum* Poir. a été isolée, à l'état cristallisé, une génine flavonique de F 268° répondant à la formule $C_{15}H_{12}O_6$ et qui a été identifiée à l'ériodictyol ou 5.7.3'.4'-tétrahydroxyflavanone.

Au cours de l'étude chimique de diverses espèces indigènes de Crassulacées, nous avons pu caractériser, dans un certain nombre d'entre elles, des dérivés flavoniques, tant par les réactions colorées de l'infusé ou des extraits (notamment réaction de la cyanidine), qu'en chromatographie sur papier (après révélation en lumière ultraviolette, par la potasse alcoolique ou par le perchlorure de fer).

Des flavonoïdes ont ainsi été mis en évidence chez les *Sedum acre* L., *S. album* L., *S. altissimum* Poir., *S. Telephium* L., et en quantité notable dans les trois premières espèces.

En particulier, une génine flavonique cristallisée a été séparée à partir du *S. altissimum*, récolté en Provence (vallée de la Durance) en juillet 1958, à l'époque de la floraison. La plante feuillée sèche, privée de ses inflorescences, et préalablement épuisée par l'éther de pétrole et le chloroforme pour la débarrasser de la majeure partie des cires, est traitée dans un appareil à extraction continue à chaud par l'éther éthylique. Le résidu d'évaporation de ce solvant est repris par de l'alcool dilué (45 à 50°) qui, par concentration, donne un précipité jaune vif. Celui-ci recueilli par centrifugation, est lavé rapidement à l'éther pour le débarrasser des impuretés cireuses puis séché sous vide. Ce précipité, qui donne fortement la réaction de la cyanidine, est recristallisé dans l'alcool à 30°. On obtient ainsi une substance cristallisée en tablettes allongées, blanc crème, ne contenant pas d'eau de cristallisation (pas de perte de poids sensible par dessiccation à 130° sous vide), ayant un point de fusion net à 267-268° (bloc Maquenne).

Elle se montre insoluble dans l'eau, très peu soluble dans le chloroforme, soluble dans l'éther et dans l'alcool.

Le spectre ultraviolet (appareil Unicam S. P. 500), effectué sur une solution alcoolique au 1/50 000^e, présente un important maximum à 292 m μ , un deuxième sommet peu accentué à 325 m μ et deux minimums à 255 et 315 m μ .

Le spectre infrarouge (appareil de Baird), fait dans le nujol, montre des bandes d'absorption à 2,8, 8,6, 9,2, 12,2 et 13,6 μ .

En chromatographie sur papier, par la méthode ascendante, avec le système solvant : butanol-acide acétique-eau (4/1/5), papier d'Arches 301, le produit donne une seule tache de R_f 0,93, présentant une fluorescence brune en lumière de Wood, devenant vert pâle intense après pulvérisation d'acétate de magnésium; elle est colorée en orangé par la potasse, en

rouge violet par le borohydure de potassium et, à la longue, en brun violacé par le perchlorure de fer.

Le produit donne, d'autre part, les réactions des flavanones : colorations rouge violacé intense par la réaction de la cyanidine (action de manganèse en milieu chlorhydrique), mauve plus pâle par action du zinc en milieu chlorhydrique, orangée en milieu alcalin, brun violacé, assez faible dans l'immédiat, s'intensifiant fortement avec le temps, par action du perchlorure de fer, rouge intense par la réaction au borohydure, suivant la technique décrite par l'un de nous ⁽¹⁾ et spécifique des flavanones.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants : $C_{15}H_{12}O_6$, calculé %, C 62,55; H 4,20; trouvé %, C 62,25 et 62,01; H 4,27 et 4,31.

Nous avons constaté l'absence de groupement méthoxylé par le dosage effectué selon la méthode de Viebock et Brécher.

Un dérivé acétylé cristallisé a été obtenu, de point de fusion 139-140°. Ces divers caractères nous permettent de conclure à une tétrahydroxyflavanone qu'on peut identifier du fait des réactions colorées, de son point de fusion, de son spectre ultraviolet, de son R_f , du point de fusion de son dérivé acétylé à l'ériodictyol ou 5.7.3'.4'-tétrahydroxyflavanone, déjà isolé de diverses espèces d'*Eriodictyon*, de *Lespedeza cyrtobotrya* Miq. et du bois de divers *Prunus*, c'est-à-dire dans des familles (Hydrophyllacées, Légumineuses, Rosacées) nettement différentes des Crassulacées. Nous avons pu, d'ailleurs, comparer la flavanone obtenue à partir du *Sedum altissimum* à un échantillon d'ériodictyol authentique préparé par nous à partir de feuilles d'*Eriodictyon glutinosum* Benth.

La présence de dérivés flavoniques chez les Crassulacées a déjà été signalée par A. Nordal ⁽²⁾ dans le *Sedum acre*. Il a été extrait, par cet auteur, trois hétérosides nommés sédo-florine, sédo-cauline, sédo-citrine et les génines cristallisées correspondantes. Se basant sur les formules brutes, l'auteur considère la sédo-cauligénine en $C_{16}H_{14}O_7$ et la sédo-citrigénine en $C_{16}H_{14}O_8$ comme des hydroxyflavanones et la sédo-florigénine en $C_{17}H_{14}O_8$ comme une hydroxyflavone.

Plus récemment, U. G. Fil ⁽³⁾ a isolé du *Sedum Telephium* un hétéroside cristallisé de formule $C_{29}H_{40}O_{19}$ donnant un aglycone qui peut être rattaché aux flavonoïdes du fait d'une réaction de la cyanidine rouge pourpre.

C'est donc la première fois, à notre connaissance, qu'un dérivé flavonique est signalé et isolé chez le *Sedum altissimum*, et que la présence de l'ériodictyol est décelée chez les Crassulacées.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(1) R. R. PARIS, Communication au III^e Congrès international de Biochimie, Vienne, 1958.

(2) A. NORDAL, *Pharmacognostical study of Sedum acre, including a comparison with some other Crassulaceæ*, Johan Grundt Tanum Forlag, Oslo, 1946, 166 pages.

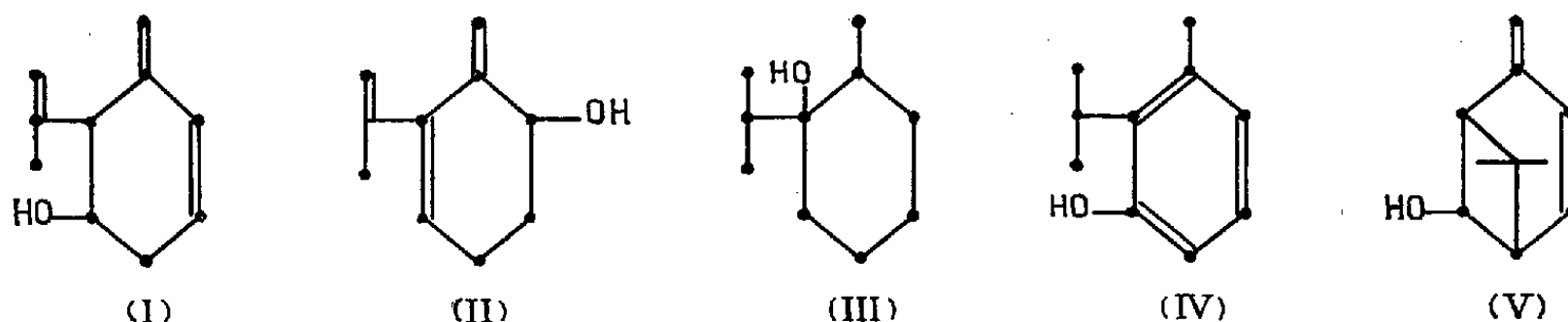
(3) U. G. FIL, *Sbornik*, 1956, p. 262-265.

(Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Matière Médicale.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Présence de dérivés de l'ortho-menthane dans l'huile essentielle de carquéja*. Note (*) de M. YVES-RENÉ NAVES, transmise par M. René Fabre.

Le carquéjol, dont l'ester acétique est le principal constituant de l'huile essentielle de carquéja, est le premier dérivé déhydro-terpénique du type ortho-menthane à figurer dans la chimie végétale. On peut le considérer comme engendré à partir d'un édifice à enchaînement isoprénique régulier du type pinane.

L'huile essentielle de carquéja est produite dans le Sud du Brésil à partir d'une composée : *Baccharis genistelloides* Pers. Nous y avons rencontré, en moyenne, 15 % de (—)-nopinène, 6 à 7 % de carquéjol, alcool $C_{10}H_{14}O$ inédit qu'accompagne environ 55 % de son ester acétique, 10 à 12 % d'un mélange de sesquiterpènes bi- et tri-cycliques et 6 à 8 % d'alcools $C_{15}H_{26}O$ dérivant de l'aromadendrène.



L'acétate de carquéjyle $C_{12}H_{16}O_2$; $[\alpha]_D + 275^{\circ},4$, nous a donné par hydrolyse : le carquéjol $C_{10}H_{14}O$; $F\ 37-38^{\circ}$; $[\alpha]_D + 328^{\circ},7$ ($CH_3\ OH$; $c = 0,1$); dinitro-3.5 benzoate $F\ 99-100^{\circ}$, par hydrogénation sur $Pt\ (O_2)$ Adams dans l'acétate d'éthyle : un mélange d'acétates d'hexahydrocarquéjols $[\alpha]_D^{20} + 26^{\circ},90$ à $+ 34^{\circ},30$ et par ozonolyse selon Dœuvre-Naves : 1,5 à 1,6 équiv-mol d'aldéhyde formique. Du mélange d'esters saturés ont été obtenus par hydrolyse, les alcools $C_{10}H_{20}O$ (hexahydrocarquéjols) que l'oxydation par le mélange de Beckmann a transformé en hexahydrocarquéjone, $[\alpha]_D - 71^{\circ},40$; semicarbazone $F\ 202-203^{\circ}$; DNP $F\ 195-196^{\circ}$. D'après la valeur $\nu\ (C=O) = 1703\ cm^{-1}$ tirée de son spectre infrarouge, l'hexahydrocarquéjone est une cyclohexanone.

Le mélange d'hexahydrocarquéjols stéréoisomères a été déshydraté sur l'hydrogénosulfate de potassium en hexahydrocarquéjènes dont l'ozonolyse nous a donné 35 % de dicétone $C_{10}H_{18}O_2$, bis-phényl-4 semicarbazone $F\ 195-195^{\circ},5$; bis-DNP $F\ 169,5-170^{\circ},5$.

Nous avons déduit de ceci, et compte tenu de la conjugaison de deux chaînons éthyléniques déduite de RM_b et de l'absorption ultraviolette du carquéjol et de son ester acétique, que le carquéjol pourrait avoir pour structure plane I ou II.

Effectivement, l'hydrogénation sur $\text{Pt}(\text{O}_2)$, dans l'acétate d'éthyle, du mélange d'hexahydrocarquéjènes nous a donné le trans-*o*-menthane identique (spectre infrarouge) à celui que nous avons préparé à partir de l'*o*-menthanol-2 de Kay et Perkin (III) ⁽¹⁾ et l'ozonolyse du mélange d'*o*-menthènes obtenu par déshydratation de cet *o*-menthanol, réalisée par notre collaborateur P. Ochsner, lui a livré la méthyl-1 nonanedione-3.8 à laquelle a été identifiée la dicétone $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ par le spectre infrarouge, par la bis-phényl-4 semicarbazone et par la bis-DNP.

Le carquéjol, déshydrogéné sur nickel de Raney, dans le xylène bouillant, nous a donné un isopropényl-crésol, phénylurétanne F 118-119°, que nous avons hydrogéné sur nickel de Raney en isopropyl-2 méthyl-3 phénol F 69-70°, ou thymol vicinal, identifié (spectre infrarouge) avec une préparation authentique obtenue de M. S. Carpenter et W. Easter ⁽²⁾. Le carquéjol possède donc la structure (I). C'est un des *o*-menthatriène-1 (7).5.8 ol-3.

La réduction de l'acétate de carquéjyle par le sodium et l'alcool nous a livré un mélange des dihydrocarquéjols auquel correspond la dihydrocarquéjone, $[\alpha]_D - 470^\circ$; semicarbazone F 183-184°; DNP F 142-142°,5. Cette cétone renferme encore un groupe $>\text{C}=\text{CH}_2$ (spectre infrarouge; ozonolyse), c'est l'*o*-menthadiène-1 (6), 8-one-3. Chauffée 24 h avec l'acide formique à reflux, elle nous a donné l'iso-dihydro-carquéjone, $[\alpha]_D$ inactive; semicarbazone F 191-192°, renfermant elle aussi un groupe $>\text{C}=\text{CH}_2$ mais qui est en outre insaturée en α de $\text{C}=\text{O}$; c'est l'*o*-menthadiène-1.8 one-3.

La production de dihydro-carquéjols par réduction de l'acétate de carquéjyle a été accompagnée de celle d'*o*-cymène (spectre infrarouge; sulfonamide F 153-154°).

C'est la première fois à notre connaissance qu'un constituant à squelette *o*-menthanique est rencontré dans une huile essentielle. On peut supposer que le carquéjol, alcool déhydro-terpénique, trouve son origine dans la décyclisation d'un pinadiène-2 (10).3 ol-7 (V) dont la production pourrait dès lors être reliée à l'existence du (—)-nopinène dans la plante. Considérée sous cet aspect, la présence de carquéjol et de son ester dans un produit d'origine végétale, ne contredit pas la « règle isoprénique » d'édification des substances terpéniques dans la plante.

On peut envisager de produire la dihydro-carquéjone par décyclisation de la chrysanthénone [pinène-2 (10) one-7], cétone isolée de la fleur de *Chrysanthemum sinense* Sabin par Kotake et Nonaka ⁽³⁾, obtenue par Hurst et Whitham ⁽⁴⁾ par irradiation ultraviolette de la verbénone et dont la structure a été attribuée par Blanchard ⁽⁵⁾ au prétendu « Δ_3 -carene-5.6 epoxide » de Penfold et Simonsen. La production de dihydro-carquéjone serait concurrente de celle de *p*-menthadiène-1.8 one-5 et les

deux auraient pour suite, respectivement, celles d'isodihydro-carquėjone et de pipériténone.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(¹) F. W. KAY et W. PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 87, 1905, p. 1082.

(²) M. S. CARPENTER et W. EASTER, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 404.

(³) M. KOTAKE et H. NONAKA, *Ann. Chem.*, 607, 1957, p. 153.

(⁴) J. J. HURST et G. H. WHITHAM, *Proc. Chem. Soc.*, 1955, p. 160.

(⁵) E. P. BLANCHARD, *Chem. and Ind.*, 1958, p. 293.

(Laboratoires de Recherches, Vernier-Genève.)

PHYSIOLOGIE. — *Action de la thyroxine activée par la coenzyme A sur la glycolyse et la respiration de coupes de tissu hépatique précancéreux.*
Note (*) de M^{lle} ÉLIANE LE BRETON, M. JEAN CHAUVEAU, M^{lles} ARLETTE JACOB, YVONNE MOULÉ et TERESA REMOLINA, présentée par M. Robert Courrier.

On met en évidence, pour la première fois, une caractéristique d'un tissu précancéreux (foie de rat). A un moment où aucune lésion morphologique n'est décelable, on constate que dans le milieu Tyrode, la thyroxine activée par la coenzyme A augmente avec la même intensité la glycolyse aérobie des coupes de foie normal ou précancéreux, tandis qu'elle est sans action sur la respiration du tissu précancéreux. Tout se passe comme si, la perméabilité des membranes étant modifiée, elle ne pénétrait pas dans les mitochondries.

Dès 1930, O. Warburg mettait en évidence une modification du métabolisme des tissus cancéreux souvent observée depuis : respiration quantitativement analogue à celle des tissus homologues normaux, accompagnée d'une glycolyse anaérobie et aérobie très augmentée. C'est une des rares caractéristiques des cellules cancéreuses mises en évidence à ce jour. Warburg a émis une théorie de la cancérisation basée sur ce caractère : pour lui, il y aurait précocement une altération de la respiration cellulaire, entraînant une augmentation de la glycolyse; si la cellule résiste à ces nouvelles conditions de vie, elle évolue lentement vers l'état cancéreux ⁽¹⁾. S. Weinhouse a montré que les modifications quantitatives de la respiration et de la glycolyse ne relèvent pas d'une altération qualitative des systèmes enzymatiques : on trouve dans les tumeurs les mêmes apoenzymes et coenzymes, seule, la concentration de certaines serait modifiée ⁽²⁾.

On pouvait aussi attribuer l'augmentation de la glycolyse des tissus cancéreux généralement mal oxygénés, à une adaptation à ces nouvelles conditions de vie. Ce phénomène est bien connu dans le cas de la levure cultivée soit en aérobie soit en anaérobie.

Depuis plusieurs années, nous nous sommes attachés à l'étude des états précancéreux afin de saisir les mécanismes de la transformation de la cellule normale en cellule cancéreuse, et de tenter un diagnostic précoce de cette évolution.

Ayant la possibilité d'obtenir l'hépatome chez les rats après 12 à 18 mois d'ingestion d'un régime complet *équilibré*, mais cholinoprive et additionné de « jaune de beurre » (4-diméthylaminoazobenzène), nous avons observé l'évolution de la glycolyse et de la respiration chez les rats soumis à ce régime; et nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus chez des animaux recevant un régime normal. L'ensemble de ces observations paraîtra ailleurs. Nous ne donnerons ici que l'essentiel des résultats qui nous semblent intéressants par les perspectives d'avenir qu'ils laissent entrevoir. Ils concernent les effets comparés de la thyroxine activée par la coenzyme A ⁽³⁾ sur la glycolyse aérobie et la respiration du foie normal et précancéreux mesurées en milieu Tyrode.

Techniques. — Les mesures sont faites sur des coupes de foie de 0,3 à 0,4 mm d'épaisseur, provenant de rats souche Commentry, adultes, mâles, soumis à un jeûne de 16 h avant la mort, recevant les uns un régime standard équilibré, les autres un régime cancérigène.

Nous déterminons simultanément la glycolyse et la respiration dans le liquide de Tyrode, après passage d'un mélange gazeux 95% O₂, 5% CO₂. Nous évaluons la glycolyse (Q_L⁰2) par la quantité en microgrammes d'acide lactique formé en 20 mn, et la respiration (Q_O) par le volume en micro-litres de O₂ absorbé durant ce même temps. Les résultats sont rapportés au milligramme de poids sec. On mesure ainsi ce que nous avons appelé la respiration et la glycolyse « actuelles » du tissu hépatique (*), c'est-à-dire possibles grâce aux substrats, coenzymes et apoenzymes présents dans le tissu au moment de la mort de l'animal.

Résultats. — En ce qui concerne le *foie normal*, nous rappellerons les résultats déjà publiés dans une précédente Note (*), concernant l'influence de la thyroxine activée sur la respiration et la glycolyse.

Expériences.	Milieu Tyrode.		Milieu Tyrode + thyroxine + Co A.			
	Q _O .	Q _L ⁰ 2.	Q _O .		Q _L ⁰ 2.	
			Valeur absolue.	Δ%.	Valeur absolue.	Δ%.
1.....	2,17	0,53	3,46	59	3,87	630
2.....	2,45	0,49	3,93	60	2,92	495
3.....	2,67	1,12	4,40	64	3,52	214
4.....	2,57	1,08	5,68	121	4,45	312
5.....	2,38	1,13	5,17	117	4,27	277
6.....	2,60	0,50	4,77	83	2,34	368
7.....	3,51	0,78	5,12	45	3,45	342
8.....	3,14	0,57	4,81	53	2,83	396
9.....	3,14	0,80	3,34	6	2,23	178
10.....	2,49	0,47	3,91	57	3,30	666
Moyenne.....	2,71	0,74	4,45	64	3,31	347

Val. abs., valeur absolue; Δ%, variation %.

Le tableau suivant nous montre la réponse des coupes de foie d'*animaux précancéreux* ingérant le régime cancérigène depuis 8 mois, à l'hormone activée.

Expériences.	Milieu Tyrode.		Milieu Tyrode + thyroxine + Co A.			
	Q _O .	Q _L ⁰ 2.	Q _O .		Q _L ⁰ 2.	
			Valeur absolue.	Δ%.	Valeur absolue.	Δ%.
1.....	1,9	1,4	2,1	10	5,0	257
2.....	2,3	1,5	2,3	0	6,3	320
3.....	2,3	1,3	2,5	8	6,2	376
4.....	2,55	1,5	3,3	32	6,0	300
5.....	2,7	1,5	2,6	— 3	6,3	320
6.....	2,3	1,6	2,5	8	6,2	287
Moyenne.....	2,3	1,4	2,5	8	6,0	328

Si nous comparons les valeurs moyennes, nous constatons que :

1° la glycolyse des foies précancéreux est augmentée de 85 % par rapport à celle des foies normaux;

2° la respiration est diminuée de 15 %;

3° tandis que le mélange thyroxine + CoA manifeste une action du même ordre sur la glycolyse, que le foie soit normal ou précancéreux, il n'en est pas de même pour la respiration sur laquelle l'hormone activée est sans effet lorsque le rat est précancéreux.

Dans une prochaine publication, nous montrerons que dans un milieu contenant substrats et coenzymes de la glycolyse, on mesure l'activité glycolysante maximale, potentielle (¹); dans ces conditions, l'hormone activée est sans effet, qu'il s'agisse du tissu hépatique normal ou précancéreux.

Discussion. — Les coupes de tissu hépatique ne présentant aucune modification histologique décelable, mais en évolution certaine vers l'état cancéreux, sont parfaitement capables d'activer la thyroxine en présence de CoA. En effet, l'hormone augmente la glycolyse aérobie des coupes de tissu précancéreux dans les mêmes proportions que dans le cas du foie normal.

Par contre, elle n'exerce plus son action de « catalyseur » des systèmes respiratoires mitochondriaux qui, en milieu Tyrode, est importante pour le tissu normal. L'interprétation la plus simple *a priori*, est d'admettre que les molécules de l'ester de l'acide tétraiodothyronacétique et du CoA (hormone activée) ne pénètre plus dans les mitochondries, la perméabilité des membranes de cette structure ayant subi dès ce stade une importante modification. Les expériences en cours nous permettront de dire à quel stade de la carcinogénèse du foie, on peut saisir ce caractère (chez le Rat) et si l'évolution vers l'état cancéreux est déjà irréversible à ce moment.

Conclusion. — Les expériences rapportées ci-dessus permettent d'affirmer que le mécanisme respiratoire est troublé chez les rats précancéreux. Chez ces animaux, il n'y a plus augmentation de la respiration après addition de thyroxine activée, en milieu Tyrode.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(¹) O. WARBURG, *Science*, 123, 1956, p. 309.

(²) S. WEINHOUSE, *Advanc. Cancer Res.*, 3, 1955, p. 269.

(³) E. LE BRETON et LE VAN HUNG, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1357.

(⁴) E. LE BRETON, A. JACOB, LE VAN HUNG et T. REMOLINA, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 460.

PHYSIOLOGIE. — *La modification par l'alcalinisation de la réactivité du cuivre hémocyanique.* Note (*) de M. ÉMILE ZUCKERKANDL, transmise par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Masqué dans la chromoprotéine intacte, le cuivre de l'hémocyanine est rendu réactif par divers traitements dénaturants. On examinera brièvement l'effet de l'alcalinisation sur le sérum du crabe *Cancer pagurus*, en présence de diéthylthiocarbamate (¹).

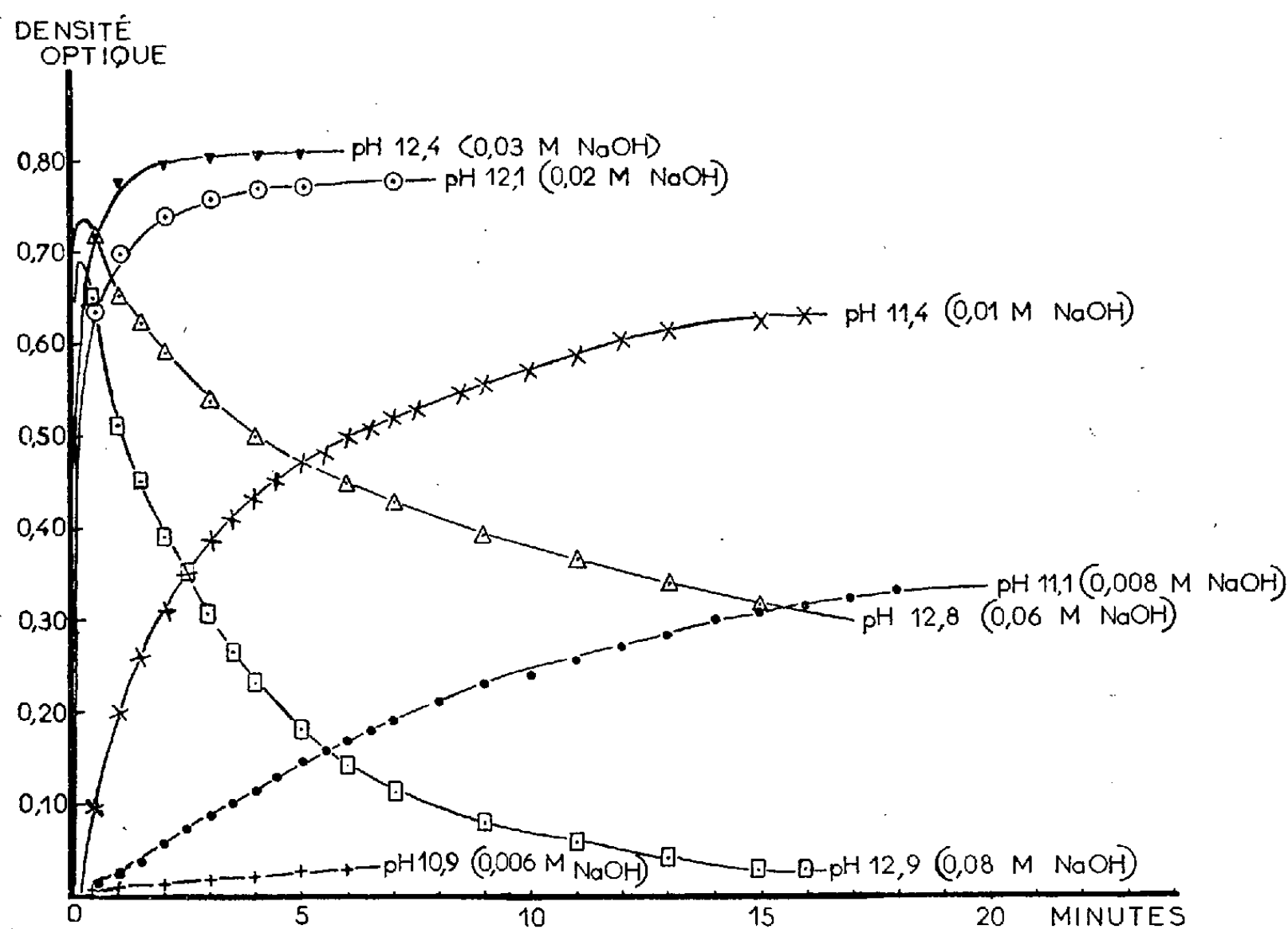


Fig. 1. — La réaction du cuivre hémocyanique avec le diéthylthiocarbamate à divers pH alcalins en présence de soude. Sérum de *Cancer pagurus* additionné de diverses quantités de soude. Concentration finale en cuivre hémocyanique : 6,4 $\mu\text{g/ml}$. Diéthylthiocarbamate, $1 \cdot 10^{-3}$ M. Température, 22° C. Mesures de pH à l'électrode de verre, avec correction très approximative de l'erreur de sodium. Mesures optiques au spectrophotomètre Beckman, à 450 m μ , dans des cuves de 1 cm.

Les solutions de carbonate de sodium sont suffisamment alcalines pour permettre à une partie du cuivre hémocyanique de réagir, dans certaines conditions, à 25° C, avec le dithiocarbamate. L'action de la soude et de l'ammoniaque est représentée par les figures 1 et 2 respectivement. Lorsque la concentration en NaOH de la solution est comprise entre 0,03 et 0,04 M, le cuivre hémocyanique réagit quasi instantanément et quantitativement. Si l'on augmente encore le pH par addition de soude, le complexe coloré du cuivre, qui se forme initialement, se dissocie à nouveau. A partir de 0,08 M NaOH la décoloration est rapidement complète. A 2,0 M elle

l'est dans l'espace de 3 s. Des observations spectrophotométriques dans l'ultraviolet ont montré que le diéthylldithiocarbamate est alors de nouveau sous la forme de son sel de sodium. En absence de protéines, d'autre part, le diéthylldithiocarbamate de cuivre reste stable aux pH les plus alcalins.

L'addition d'ammoniaque conduit à un résultat partiellement analogue. Jusqu'à une certaine valeur de pH, la quantité de cuivre hémocyanique réagissant, en un temps donné, avec le dithiocarbamate augmente, et au-delà de ce pH diminue à nouveau. Mais, contrairement à ce qu'on observe avec la soude, il n'y a pas, dans cette zone, de réaction initiale avec le réactif, suivie de décoloration.

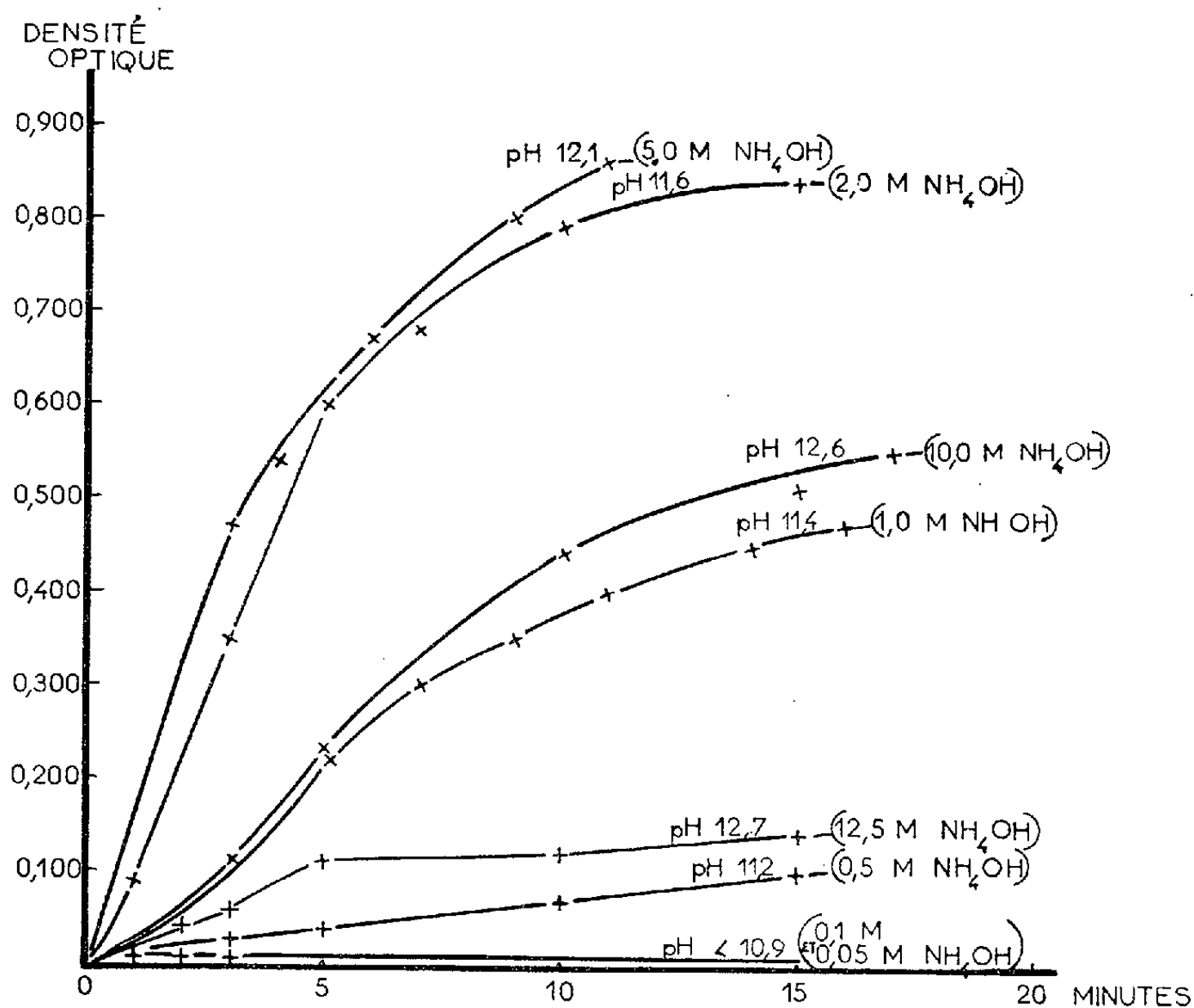


Fig. 2. — La réaction du cuivre hémocyanique avec le diéthylldithiocarbamate à divers pH alcalins en présence d'ammoniaque.

Sérum de *Cancer pagurus*. Diéthylldithiocarbamate $1 \cdot 10^{-3}$ M. Valeurs corrigées approximativement, par comparaison des lectures à 450 et 600 m μ , pour la turbidité qui se développe dans les échantillons. Température, 22° C. Mesures de pH à l'électrode de verre. Mesures optiques au spectrophotomètre Beckman dans des cuves de 1 cm.

Ces phénomènes ne sont pas particuliers à l'hémocyanine : des traces de cuivre ajoutées sous forme de sulfate à un sérum de veau sont également enlevées quantitativement au dithiocarbamate lorsqu'on rend la solution 0,03 M en NaOH. L'addition d'un excès d'alcool éthylique permet alors au cuivre de réagir instantanément avec son réactif.

La dissociation du diéthylldithiocarbamate de cuivre en présence de fortes quantités de soude ne peut être mise sur le compte de la réaction

du biuret. Il serait surprenant que l'oxygène et l'azote, qui semblent seuls entrer en ligne de compte comme donateurs d'électrons dans la réaction du biuret ⁽²⁾, forment un complexe plus stable que 2 mol. de dithiocarbamate par atome de cuivre. D'autre part, en présence de faibles quantités de cuivre et en milieu très alcalin, le complexe du biuret est lui-même dissocié ⁽³⁾. Le cuivre est capté par des groupements fortement réducteurs apparus à la suite d'une hydrolyse de la cystine ⁽⁴⁾. Les hémocyanines contiennent en général près de 2 % de cystine ⁽⁵⁾. Il est probable que la dissociation du complexe du biuret et celle du complexe du diéthyl-dithiocarbamate ont la même cause. En présence de soude, une réaction initiale ayant lieu entre le dithiocarbamate et le cuivre hémocyanique, la modification du groupement cuprifère de la chromoprotéine doit être plus rapide que la formation du groupement réducteur et complexeur. L'inverse pourrait valoir pour le cas de l'ammoniaque.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

⁽¹⁾ E. ZUCKERKANDL, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 293-295.

⁽²⁾ A. KÜNTZEL et T. DRÖSCHER, *Biochem. Z.*, 305, 1940, p. 177-204.

⁽³⁾ E. BARBU, J. LESSIAU et M. MACHEBŒUF, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1254-1264.

⁽⁴⁾ M. MACHEBŒUF et B. ROBERT, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 399-411.

⁽⁵⁾ J. ROCHE et G. JEAN, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 16, 1934, p. 769-778.

(Station Biologique de Roscoff, Finistère.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Influences réticulaires somesthésiques et corticales au niveau du corps genouillé latéral du thalamus chez le Chat*. Note (*) de MM. PIERRE BUSER et JOSÉ SEGUNDO, présentée par M. Robert Courrier.

L'objet de ce travail sur le Chat fut de rechercher, au niveau des neurones du relais thalamique visuel (corps genouillé latéral, *pars dorsalis*), des influences d'autre origine que la voie optique, provenant soit de la formation réticulée, soit de la voie somesthésique, soit enfin de l'écorce cérébrale. Pour déceler de telles actions, *a priori* discrètes, l'exploration microphysiologique, réalisant l'étude d'unités neuroniques isolées, s'est révélée opportune.

Ces expériences ont été réalisées les unes sous narcose profonde au chloralose, d'autres, et avec un but de comparaison, sur l'animal curarisé et non anesthésié (préparé au préalable sous éther). Outre l'application de stimulations « naturelles » banales (éclair de lumière ou choc électrique à la patte), on stimule électriquement soit l'écorce (électrodes bipolaires rapprochées), soit la formation réticulée mésencéphalique (électrode bipolaire concentrique orientée stéréotaxiquement). Des micropipettes de verre, confectionnées selon la méthode habituelle, sont progressivement introduites, également par voie stéréotaxique, dans le corps genouillé latéral à l'aide d'une vis micrométrique. Tous les repérages de position d'électrodes sont effectués *post mortem* après perfusion de l'encéphale.

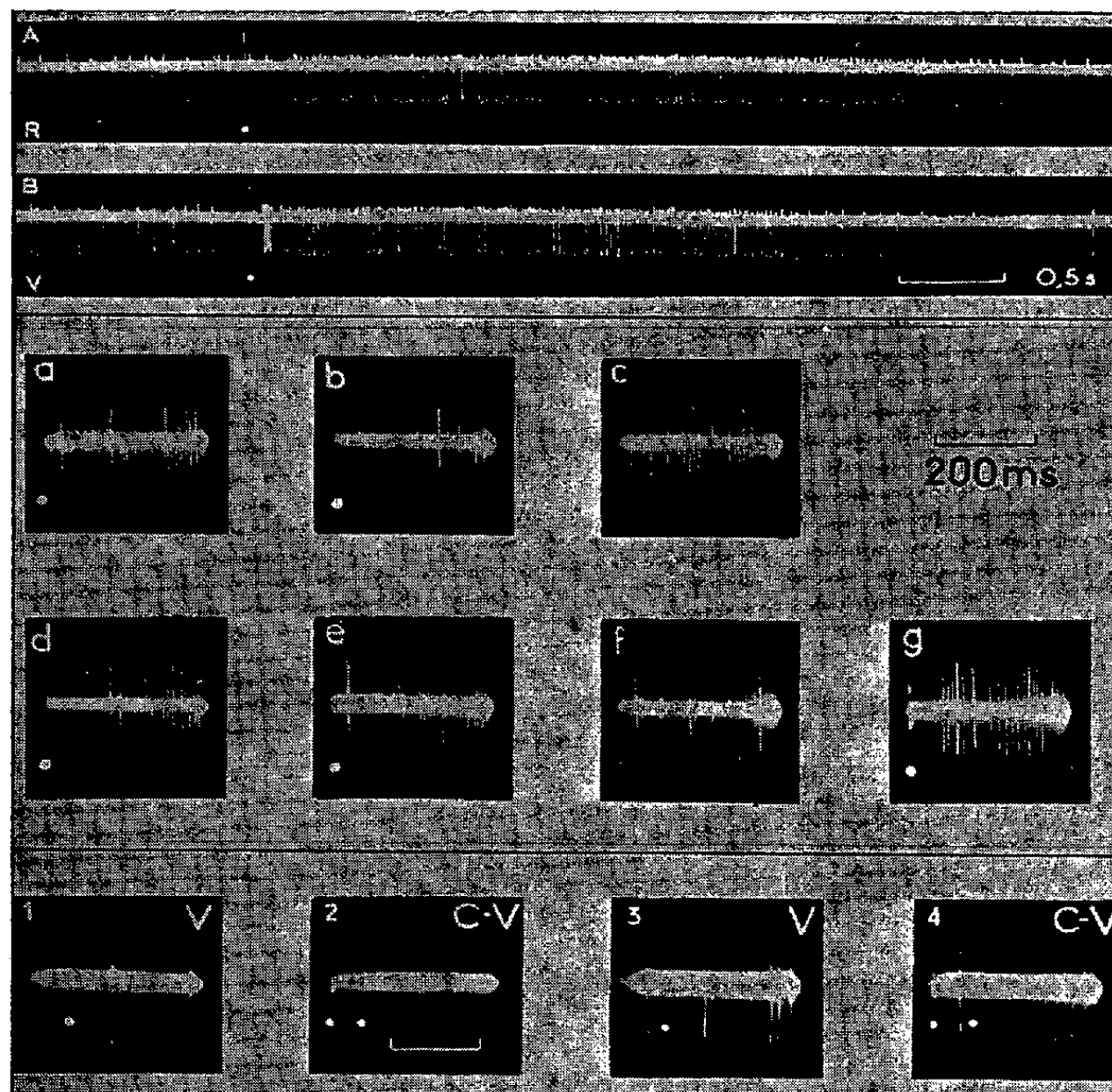
Résultats. — La presque totalité des unités observées (une centaine), soit sous chloralose, soit sous flaxédil, offre une activité spontanée, dont la fréquence dépend de l'élément, mais ne varie que peu en absence de stimulation (pour une cellule donnée en bon état). A un éclair lumineux bref, on sait qu'une telle cellule réagit, dans la grande majorité des cas, par une accélération transitoire des décharges, suivie d'une phase d'inhibition — ralentissement ou arrêt de toute activité — souvent prolongée (500 ms).

Du point de vue des influences non visuelles, on doit considérer, d'une part les diverses modalités de réactivité des éléments géniculés, d'autre part les interactions entre ces influences et celles provenant de la voie optique.

1. 50 % des cellules analysées dans le corps géniculé latéral se sont révélées sensibles à une stimulation électrique brève des structures réticulées mésencéphaliques. Elles répondent, soit par une accélération (*fig. a*), soit par une inhibition transitoire de leur activité spontanée (*fig. b*), soit par une succession de ces deux modalités; en absence d'activité spontanée, la stimulation réticulaire suscite fréquemment un groupe d'influx à latence variable selon les cas.

La stimulation tactile n'apparaît efficace que sous chloralose; ici également, la moitié environ des éléments étudiés dans ces conditions seront accélérés ou inhibés par l'application d'un choc électrique à la patte. Sous curare, des observations similaires sont rares.

Les stimulations corticales, enfin, sont d'efficacité variable selon les territoires mis en jeu; 95 % des éléments sont touchés par la stimulation du cortex visuel (*fig. d*); le territoire suprasylvien est moins efficace (*fig. e*);



Exemples d'influences d'origines diverses sur l'activité de neurones isolés du corps genouillé latéral.

Groupe supérieur (A et B) : Unité dont l'activité spontanée est accélérée tardivement par un choc réticulaire (A) et dont la réponse à un éclair (B) comporte en succession une phase d'accélération initiale et brève, puis une seconde plus tardive et prolongée.

Groupe médian (a à g) : Unité soumise successivement à des stimuli lumineux (a), réticulaires (b), du cortex visuel (d), du cortex suprasylvien (e) et du cortex frontal (g). En c et f, activité spontanée. Sur chaque cliché ont été superposés dix passages successifs du spot, correspondant à autant de stimulations.

Groupe inférieur (1 à 4) : Unité répondant en particulier par une pointe isolée à la stimulation visuelle (1 et 3). En 2 et 4, l'éclair est précédé d'une stimulation électrique brève du cortex visuel; suppression, dans ce cas, de la réponse à la lumière.

Étalon de temps : 0,5 s en A et B; 200 ms de a à g et 50 ms de 1 à 4.

Les stimulus sont repérés par des points.

quant au cortex sensorimoteur, il l'est plus rarement encore (*fig. g*); en général, ces actions corticales consistent en inhibition, quasi immédiate ou précédée d'une phase brève d'accélération, de l'activité spontanée.

2. On s'est appliqué à éprouver la réactivité de cellules géniculées à la lumière après conditionnement par une stimulation non visuelle, soit réticulaire, soit corticale, et en faisant varier les intervalles :

— une stimulation réticulaire, soit efficace par elle-même, soit apparemment inefficace, amplifie la plupart du temps, après un intervalle optimum de 100 à 200 ms, la réponse d'une cellule à la lumière;

— la stimulation brève du cortex visuel a des effets qualitativement variables sur la réponse à la lumière, soit qu'elle accentue sa phase initiale d'accélération (effet facilitateur), ou qu'elle prolonge sa phase d'inhibition tardive, ou qu'enfin elle supprime purement et simplement toute réponse (effets inhibiteurs, *fig. 3* et *4*). Le type d'influence obtenu dépend au moins de trois groupes de paramètres : le niveau d'activité spontanée de la cellule, sa modalité de réaction à la lumière et l'écart entre les deux stimuli (favorisant une inhibition lorsqu'il est faible). Aucune systématisation ne peut encore être tentée dans ce sens.

En conclusion, deux modalités au moins du contrôle du message afférent visuel à l'étage du relais thalamique sont à considérer : l'une d'origine réticulaire, l'autre d'origine corticale. La première, qui d'ailleurs a été indirectement identifiée au niveau du relais thalamique somesthésique ⁽¹⁾ pourrait intervenir — à côté d'autres mécanismes — dans le conditionnement facilitateur ⁽²⁾, ⁽³⁾ ou dépresseur ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾ des réponses évoquées corticales par le système non spécifique.

A l'action corticale, facilitatrice, ou plus souvent inhibitrice, s'attache plus généralement la notion d'un éventuel contrôle centrifuge de l'écorce sur le thalamus. Outre son intérêt théorique, cette influence « en retour » permettrait de conférer un rôle précis aux voies corticothalamiques décrites par l'anatomie ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

⁽¹⁾ E. E. KING, R. NAQUET et H. W. MAGOUN, *J. Pharmacol. exper. Therap.*, 119, 1957, p. 48-63.

⁽²⁾ F. BREMER et N. STOUPEL, *Arch. int. Physiol.*, 67, 1959, p. 240-275.

⁽³⁾ S. DUMONT et P. DELL, *J. Physiol.*, Paris, 50, 1958, p. 261-264.

⁽⁴⁾ F. BREMER, *Ann. Psychol.*, 51, 1951, p. 115-128.

⁽⁵⁾ C. GAUTHIER, M. PARMA et A. ZANCHETTI, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 8, 1956, p. 237-243.

⁽⁶⁾ S. POLYAK, *J. comp. Neurol.*, 44, 1927, p. 197-258.

⁽⁷⁾ W. I. NIEMER et J. JIMENEZ-CASTELLANOS, *J. comp. Neurol.*, 93, 1950, p. 101-123.

(*Instituto de Investigacion de Ciencias biologicas, Montevideo, Uruguay.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Dosage des catécholamines dans les surrénales de rats traités par la cortisone ou par l'hydrocortisone.* Note de M. JACQUES ROFFI, présentée par M. Robert Courrier.

Chez des rats traités par la cortisone ou par l'hydrocortisone, on constate une élévation de la quantité des catécholamines — adrénaline et noradrénaline — dans les surrénales.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾, nous avons signalé que l'injection de cortisone ou d'hydrocortisone produisait, chez des souris ou des rats, à différents stades du développement, une augmentation du contenu hypertenseur des surrénales.

A la suite de ces observations, nous nous sommes proposé de rechercher la nature des substances hypertensives en cause, ce qui nous a conduit au dosage de l'adrénaline dans les surrénales des animaux traités par ces corticoïdes.

Nous avons utilisé des rats albinos, mâles et femelles, âgés de 2 à 4 mois. Les essais ont porté sur des lots de 2 à 6 rats, de même sexe et de même poids. La moitié des animaux de chaque lot reçoit quotidiennement, en injection sous-cutanée, une dose connue d'acétate de cortisone, ou d'acétate d'hydrocortisone Roussel (1,5 à 3 mg); les animaux de l'autre moitié du lot servent de témoins et reçoivent, dans les mêmes conditions, le même volume d'une solution salée isotonique.

La durée du traitement a varié de 5 à 20 jours, les dosages ont porté sur les surrénales de 82 rats.

Au stade à étudier, les rats sont pesés, puis sacrifiés d'un coup sur la tête, et les surrénales sont immédiatement prélevées, dans la minute qui suit la mort de l'animal. Les glandes sont débarrassées de leur graisse et pesées, puis broyées dans 1 ml de HCl à 0,5 %. L'extraction, qui a duré de 2 à 24 h, à 0°, est suivie d'une déprotéinisation par l'acide trichloracétique. Après centrifugation, l'acide trichloracétique et les lipides sont éliminés par plusieurs rinçages à l'éther, suivant la technique décrite par Euler ⁽²⁾. Le volume de l'extrait est ajusté à 5 ml, à pH 3 et les catécholamines sont dosées suivant la méthode colorimétrique de Euler et Hamberg ⁽³⁾.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau ci-dessous. Bien qu'on rapporte souvent les quantités d'hormones médullaires au poids total de la surrénale, il nous a semblé que ce mode d'expression des résultats ne convenait pas ici. Les injections de cortisone entraînent, en effet, une atrophie importante de la corticosurrénale. Or, une série de mensurations microscopiques préliminaires, effectuées sur les coupes de glandes, après réaction chromaffine, a montré que, dans les conditions de nos expériences, le volume de la médulla ne semble pas être très modifié chez

les rats traités, alors que la coloration est plus intense que chez les témoins.

C'est pourquoi nous avons exprimé les résultats, sans tenir compte du poids des glandes, d'une part en quantités absolues d'hormones médullaires contenues dans les deux surrénales et, d'autre part, en rapportant ces valeurs au poids corporel de l'animal, à la fin du traitement.

Durée du traitement. (j).	Nombre		Poids des animaux à la fin du traitement (*) (g).		Poids des surrénales (*) (mg).	
	d'animaux utilisés.	d'expé- riences.				
5.....	24	7	Tém. 140 } Inj. 127 }	— 9,3%	41 } 33,8 }	— 17,6%
5 à 10...	24	10	Tém. 150 } Inj. 134 }	— 10,6	40,3 } 30,4 }	— 24,6
10 à 15...	18	4	Tém. 143 } Inj. 110 }	— 23	40,7 } 20,8 }	— 48,9
15 à 20...	16	5	Tém. 143 } Inj. 103 }	— 28	40,2 } 19,4 }	— 51,7

Noradrénaline (*)				Adrénaline (*)						
		par paires de surrénales (µg).	µg/kg de poids corporel.			par paires de surrénales.	µg/kg de poids corporel.			
5.....	24	7	Tém. 12,3 } Inj. 14,8 }	+ 20,3%	88 } 117 }	+ 32,9%	30,1 } 37,8 }	+ 25,5%	215 } 298 }	+ 38,5%
5 à 10...	24	10	Tém. 11,6 } Inj. 11,5 }	≈ 0	77 } 86 }	+ 11,7	31,8 } 37,1 }	+ 16,7	212 } 277 }	+ 30,5
10 à 15...	18	4	Tém. 13,4 } Inj. 13,4 }	0	94 } 122 }	+ 29,8	33,8 } 38,3 }	+ 13,3	236 } 348 }	+ 47,5
15 à 20...	16	5	Tém. 8,6 } Inj. 10,5 }	+ 22	60 } 102 }	+ 70	34,1 } 38,1 }	+ 11,7	238 } 370 }	+ 55

(*) On a rapporté les valeurs moyennes correspondant aux animaux témoins et traités, ainsi que les différences (% de la valeur des témoins).

L'examen du tableau montre que les injections de cortisone, ou d'hydrocortisone, produisent l'amaigrissement des animaux et une chute de poids de leurs surrénales, ainsi que l'augmentation des quantités d'adrénaline et de noradrénaline dans les glandes. Il est à noter, cependant, que les résultats sont moins nets et moins constants pour la noradrénaline que pour l'adrénaline.

Dans quelques cas, nous avons testé l'activité hypertensive des extraits sur le rat anesthésié : les extraits de surrénales des animaux injectés ont toujours été plus hypertenseurs que ceux des témoins.

Nous n'avons pas observé de différences sensibles dans l'action des deux corticoïdes, ni entre les doses injectées. Par contre, la durée du traitement influe nettement sur les résultats. Si l'on considère les quantités absolues d'hormones médullaires présentes dans les glandes, c'est environ au bout de 5 jours de traitement que les modifications sont les plus nettes : à ce stade, la quantité moyenne d'adrénaline contenue dans

les surrénales des animaux injectés dépasse de 25 % les valeurs trouvées chez les témoins, puis ce pourcentage diminue à mesure qu'on poursuit le traitement.

Si l'on rapporte les quantités d'hormones au poids corporel des animaux à la fin du traitement, on constate que les différences entre témoins et injectés augmentent notablement à partir du 10^e jour.

Il convient de préciser que le dosage de la noradrénaline dans la surrénale, par la méthode colorimétrique de Euler et Hamberg est, comme le souligne Euler ⁽³⁾, d'autant moins précis chez une espèce donnée, que le rapport adrénaline/noradrénaline de la surrénale s'écarte de 1. Or, on sait que, chez le Rat, la surrénale renferme beaucoup plus d'adrénaline que de noradrénaline, ainsi, les valeurs rapportées ici sont données avec moins de précision pour la noradrénaline que pour l'adrénaline. Par ailleurs, au cours d'essais réalisés sur des quantités connues d'adrénaline et de noradrénaline cristallisées, nous avons évalué à 10 à 12 % les pertes d'hormones consécutives à l'extraction. Nous n'avons pas tenu compte de ces pertes dans l'expression de nos résultats qui rapportent les valeurs non corrigées de dosages effectués dans les mêmes conditions.

Les différences observées au cours de ces dosages confirment nos résultats antérieurs ⁽¹⁾ mais, s'il semble bien démontré que la cortisone exerce une action sur le fonctionnement de la médullo-surrénale, il est encore difficile de préciser le mécanisme de cette action.

A ce sujet, deux questions demandent à être résolues. D'une part, il faudrait savoir si l'augmentation des quantités d'hormones médullaires dans la glande, sous l'action de la cortisone, traduit une élaboration accrue de ces hormones, ou un ralentissement de leur sécrétion. D'autre part, on doit examiner si cette action de la cortisone sur la médulla est directe ou indirecte. On devra envisager le rôle éventuel de la perturbation du métabolisme glucidique, introduite par la cortisone. Cependant, il semble qu'on ne peut pas exclure *a priori* l'hypothèse d'une action directe de certaines hormones du cortex sur le fonctionnement de la médulla.

(¹) A. JOST et J. ROFFI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 163.

(²) U. S. VON EULER, *Noradrénaline*, 1955, Thomas, Springfield, Illinois.

(³) U. S. VON EULER et U. HAMBERG, *Acta Physiol. Scand.*, 19, 1949, p. 74.

(Laboratoire de Physiologie comparée,
Faculté des Sciences, Paris.)

GÉNÉTIQUE. — *Sur le déterminisme génétique de la sporulation bactérienne.*

Note (*) de M. PIERRE SCHAEFFER, M^{lle} HÉLÈNE IONESCO et M. FRANÇOIS JACOB, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une souche sporogène transformable de *B. subtilis* produit des variants asporogènes de deux types : réversible et irréversible. Tous deux peuvent réacquérir la faculté de sporuler sous l'influence d'acides nucléiques extraits d'une souche sporogène.

L'analyse génétique du déterminisme de la sporogénèse chez les bactéries a récemment été rendue possible par l'obtention de la transformation chez *Bacillus subtilis* ⁽¹⁾ et par le fait que des souches asporogènes sont également transformables ⁽²⁾. La souche Marburg de *B. subtilis* et le mutant ind⁻ ⁽³⁾ utilisé comme souche réceptrice ⁽¹⁾, ⁽²⁾ forment sur milieu nutritif des colonies qui brunissent après sporulation. Une colonie sur environ 10 000 cependant reste blanche; ces colonies blanches sont asporogènes. Certaines le sont de façon irréversible (sp_i⁻), d'autres réversent avec une fréquence variable (sp_r⁻).

La mise en évidence et la numération des bactéries sporogènes se font par étalement sur milieu gélosé de la culture chauffée, en ampoules scellées à 85° pendant 10 mn. Appliqué à une souche sp⁺, ce traitement donne une survie supérieure à 60 % et les colonies obtenues sont brunes. Dans une souche sp_i⁻, traitée dans les mêmes conditions, il donne une survie voisine de 10⁻⁵ et les colonies obtenues sont blanches; ces colonies proviennent de bactéries phénotypiquement résistantes au chauffage. Lorsque le chauffage est appliqué à une culture ind⁻ sp_i⁻ que l'on a placé dans des conditions de sporulation après l'avoir exposée à l'ADN du type sauvage, ind⁺ sp⁺, on obtient, outre les colonies blanches de bactéries phénotypiquement résistantes, des colonies brunes. Celles-ci proviennent de bactéries transformées, car elles ne s'observent jamais avec des cultures non exposées à l'ADN, ou exposées à un ADN hydrolysé par la DNase. Elles sont généralement ind⁻ sp⁺, ce qui montre une absence de liaison entre les deux marqueurs, d'ailleurs confirmée par l'étude des bactéries transformées ind⁺ qui sont le plus souvent sp⁻. L'ADN du type sauvage transforme de même des souches sp_i⁻. Comme les autres caractères bactériens précédemment étudiés, la faculté de sporuler peut donc être conférée par un ADN. Des expériences préliminaires suggèrent aussi que l'ADN d'une souche ind⁺ sp_i⁻, qui transforme des bactéries ind⁻ sp_i⁻ pour la synthèse de l'indole, ne leur confère pas la faculté de sporuler.

D'autre part, si l'on étudie la proportion des colonies blanches asporogènes parmi les colonies brunes, dans des populations sp⁺ exposées à la lumière ultraviolette, on voit qu'elle est augmentée par des doses faibles d'irradiation. Voisine de 0,04 % dans les populations non irradiées, elle

atteint une valeur de 2,4 % lorsque la survie est de 10^{-3} . Les deux formes, sp^+ et sp^- , ayant la même sensibilité à la lumière ultraviolette, on en conclut que cette dernière augmente la fréquence des mutations entraînant la perte de la sporogénèse. Les colonies blanches obtenues après irradiation sont de deux types au moins. Les unes contiennent des bactéries sp_i^- qui, placées dans les conditions de sporulation, se lysent à la longue sans avoir visiblement amorcé le processus de formation de spores. Les autres, majoritaires, contiennent des bactéries sp_r^- qui présentent des aspects microscopiques suggérant l'existence d'une sporulation abortive; l'examen montre, par exemple, des corpuscules ovales inclus dans les corps bactériens semblables à des spores, mais non réfringents. De telles souches défectives devraient permettre d'entreprendre une étude génétique et physiologique de la sporulation.

Les propriétés du déterminant génétique de la sporogénèse (ou facteur de sporulation, Sp), telles qu'elles ressortent des faits exposés, montrent une analogie certaine avec celles des prophages. On sait que le caractère lysogène peut être altéré, soit par perte du prophage dans son ensemble (variants non lysogènes), soit par mutation de l'un des gènes du prophage (bactéries lysogènes défectives). De la même façon, le pouvoir de sporuler semble être altéré, soit par perte du facteur Sp dans son ensemble (sp_i^-), soit par mutation d'un gène gouvernant une réaction de la sporulation (sp_r^-). L'extension de l'analogie signalée conduit à prévoir que tout ADN de bactéries sp_i^- doit être incapable de faire réapparaître une sporogénèse normale dans une bactérie sp^- , qu'elle soit ou non réversible, mais qu'une sporogénèse normale doit pouvoir être restaurée, avec une fréquence faible, dans des transformations mettant en jeu des mutants sp_r^- d'origine indépendante (*).

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(1) J. SPIZIZEN, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 44, 1958, p. 1072.

(2) P. SCHAEFFER et H. IONESCO, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 481.

(3) Symboles génétiques : *sp* pour sporogénèse; *ind* pour synthèse de l'indole. Abréviations : ADN pour acides désoxyribonucléiques; DNase pour désoxyribonucléase.

(4) Ce travail a bénéficié de l'assistance technique de M^{lle} B. Contamine, ainsi que de subventions de la Fondation S. A. Waksman et du « Jane Coffin Childs Memorial Fund ».

(Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur, Paris.)

VIROLOGIE. — *Influence de thermopériodes à 37° sur l'évolution des constituants biochimiques cellulaires et sur la multiplication du virus de la Mosaïque du Tabac dans des disques de feuilles de Tabacs.* Note de M^{lle} GENEVIÈVE LEBEURIER, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans des disques de feuilles de Tabacs préalablement virosés, mis en survie pendant 7 jours, la température de 37°, appliquée en thermopériodes courtes ou longues, provoque une accentuation de la protéolyse et de la synthèse des ADN. La multiplication du virus de la Mosaïque du Tabac subit une inhibition qui semble due à une action de la température sur la fraction protéique du virus.

La température est un des facteurs qui agit particulièrement sur la multiplication des virus. Nous avons étudié son action lorsque le virus de la Mosaïque du Tabac (VMT) se multiplie dans des disques de feuilles immergés. Les modifications observées dans la synthèse du VMT ont été reliées aux variations induites simultanément dans la teneur des disques en certains constituants biochimiques cellulaires.

Conditions expérimentales. — Des disques sont prélevés dans des feuilles de Tabac (variété W. 38) inoculés 24 h au préalable avec une suspension de VMT purifié. Ils sont disposés dans des boîtes de Petri selon la technique décrite par L. Hirth et coll. ⁽¹⁾ et séparés en deux lots correspondants : un lot est laissé à 21° (témoin), l'autre subit des thermopériodes à 37° (traité). La durée totale d'exposition à 37° ne dépasse pas 28 h. Au delà de ce temps, les disques sont lésés. Dans les expériences relatées dans cette Note, les disques subissent deux thermopériodes de 2, 12 ou 14 h chacune à 37°. Ces dernières, appliquées après les 24 premières heures de mise en survie sont séparées par une thermopériode de 12 h à 21°. Après 7 jours de survie à la lumière, les disques sont prélevés; l'azote protéique (NP) est dosé par la méthode de Kjeldahl, les acides ribonucléiques (ARN) et désoxyribonucléiques (ADN) par la technique d'Ogur et Rosen ⁽²⁾. Le virus, extrait par deux ultra-centrifugations alternant avec deux centrifugations à basse vitesse, est dosé par spectrophotométrie : les résultats de ces dosages sont vérifiés par des titrages effectués à l'aide de la technique des lésions locales ou par sérologie.

Des résultats consignés dans le tableau, on peut conclure que :

— la lyse des protéines est accentuée à 37°. Ce phénomène atteint rapidement son intensité maximale : en effet, l'accentuation de la lyse protéique a la même importance pour des thermopériodes courtes ou longues;

— la synthèse des ADN est très légèrement exaltée. Il semble donc que dans nos conditions expérimentales, qui impliquent l'absence de divisions cellulaires ⁽³⁾, le système enzymatique permettant la synthèse de ces constituants soit plus actif à 37 qu'à 21°;

— la teneur des disques en ARN est sensiblement la même pour les traités et pour les témoins. La température de 37° ne semble pas avoir d'action sur le système enzymatique présidant à la synthèse des ARN;

— la multiplication du VMT n'est pas inhibée de façon significative par des thermopériodes courtes à 37°. Par contre, des thermopériodes longues à la même température provoquent une forte inhibition de la multiplication du virus. Une action nette se manifeste seulement à partir de 12 h à 37°. On voit que contrairement à ce qui a été observé pour la lyse des protéines, le mécanisme inhibiteur de la multiplication du VMT ne se déclanche pas immédiatement;

— la teneur des disques en ARN normaux (obtenus en déduisant des ARN totaux la quantité d'ARN contenue dans le VMT, soit 5 %) est plus élevée chez les traités que chez les témoins. Ceci permet de penser que la fraction ribonucléique du virus est prélevée sur les ARN présents dans les cellules.

Influence des thermopériodes à 37° sur l'évolution des constituants biochimiques cellulaires et sur la multiplication du VMT dans des disques de feuilles de tabacs, virosés, mis en survie dans du milieu de Knop au demi.

Constituants biochimiques cellulaires.	Deux thermopériodes de 2 h à 37°		
	traités (*).	témoins (*).	$\frac{\text{traités}}{\text{témoins}} \%$
NP	790	940	—16
ADN.....	99	89	+11
ARN totaux.....	250	240	+ 4
VMT.....	1 210	1 350	—10,5
Prot. totales	4 790	5 700	—16
(1) Prot. normales.....	3 580	4 350	—18,5
(2) ARN normaux	190	173	+10
	Deux thermopériodes de 12 h à 37°.		
	traités (*).	témoins (*).	$\frac{\text{traités}}{\text{témoins}} \%$
NP	740	930	—20
ADN.....	105	102	+ 3
ARN totaux.....	210	208	— 1
VMT.....	475	1 100	—57
Prot. totales	4 490	5 635	—20
(1) Prot. normales.....	3 925	4 535	—13,5
(2) ARN normaux	186	153	+21
	Deux thermopériodes de 14 h à 37°.		
	traités (*).	témoins (*).	$\frac{\text{traités}}{\text{témoins}} \%$
NP	670	870	—23
ADN.....	77	78	0
ARN totaux.....	162	169	— 4
VMT.....	475	1 240	—62
Prot. totales	4 060	5 380	—23
(1) Prot. normales.....	3 585	4 140	—13,5
(2) ARN normaux	138	107	+29

(*) Moyenne de 12 mesures, exprimée en microgrammes pour un disque.
(1) Protéines normales = protéines totales — VMT.
(2) ARN normaux = ARN totaux — ARN du VMT (5 %).

En résumé, la température exerce :

— une action rapide sur la lyse des protéines : cette dernière atteignant immédiatement sa valeur maximale;

— des actions faibles sur les systèmes enzymatiques présidant à la synthèse des acides nucléiques;

— une action inhibitrice sur la multiplication du VMT en agissant sans doute sur la synthèse de la fraction protéique de celui-ci, sans que soit exclue pour autant une éventuelle action sur le processus de mobilisation des ARN cellulaires.

(¹) L. HIRTH, R. GALZY et P. SLIZEWICZ, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 258.

(²) M. OGUR et G. ROSEN, *Arch. Biochem.*, 25, 1950, p. 262.

(³) L. HIRTH et G. LEBEURIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 136.

(Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Pasteur.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet des rayons X sur la biosynthèse des acides nucléiques et problème des mutations.* Note (*) de MM. **PAUL MANDEL**, **PIERRE CHAMBON**, M^{lles} **MARGUERITE WINTZERITH**, **NICOLE KLEIN** et **LIBA MANDEL**, présentée par M. René Fabre.

Sous l'effet des rayons X, on note dans la rate comme dans un hépatome ascitique, une accumulation des nucléotides précurseurs des acides ribo- et désoxyribonucléiques (ARN et ADN). Ce phénomène peut produire un rapport anormal parmi les précurseurs des acides nucléiques (AN), donnant lieu à une biosynthèse d'ADN différent de celui des cellules d'origine, et par conséquent à des mutations.

Nous avons étudié l'évolution de la quantité absolue des AN et des ribo- et désoxyribonucléotides libres de la rate, ainsi que l'incorporation du ^{32}P dans les AN et ribonucléotides, à différents délais après irradiation par diverses doses de rayons X, 325, 500 et 700 r.

Les conditions d'irradiation et de détermination des AN et des activités spécifiques (AS) ont été publiées ailleurs ⁽¹⁾, ⁽²⁾. Les nucléotides libres ont été isolés par chromatographie sur colonne Dowex 1 X 8 et déterminés après rechromatographie sur colonne et sur papier ⁽³⁾, ⁽⁴⁾. Pour l'incorporation du ^{32}P , nous tenons compte exclusivement des activités spécifiques relatives (ASR), c'est-à-dire du rapport AS du phosphore du constituant sur l'AS du phosphore minéral du tissu examiné. Ceci permet des comparaisons plus rigoureuses que la simple confrontation directe des AS. Les résultats concernant les nucléotides ont été exprimés par milligramme de phosphore d'ADN, ce qui offre une présentation à l'échelle cellulaire ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾. Aux délais que nous avons étudiés : 12 h à 21 jours après l'irradiation, l'ADN qui provient de la lyse cellulaire ne peut plus présenter une cause d'erreur ⁽⁸⁾.

Il ressort de nos résultats que les conditions optimales pour l'étude du mécanisme d'inhibition de la biosynthèse des ARN et ADN par les rayons X sont fournies entre 12 h et 21 jours pour une irradiation de 700 r. Avec cette dose, la réduction maximale se situe entre 70 et 75 % pour l'ARN et l'ADN, généralement plus accusée pour l'ADN. On note un accroissement des quantités d'ARN et d'ADN de l'ordre de 50 % 21 jours après l'irradiation. Les valeurs des ASR accusent respectivement pour l'ADN et l'ARN des réductions de 55 et 40 % 12 h après l'irradiation, de 70 et 52 % au délai de 2 jours et demi et de 50 et 20 % au délai de 4 jours. Au 7^e jour qui suit l'irradiation, les valeurs des ASR des deux AN sont normales, tandis qu'au 21^e jour, on note un accroissement de l'ASR de + 400 % pour l'ADN et + 300 % pour l'ARN.

Pendant la phase de réduction des deux types d'AN traduisant l'inhibition de leur biosynthèse (12 h à 7 jours après l'irradiation), on note ainsi que nous l'avons déjà rapporté ⁽²⁾, un accroissement notable des nucléotides libres et en particulier des ribonucléosides triphosphates comme le prouve le tableau ci-après.

*Variations des quantités de nucléotides libres de la rate à divers délais
après une irradiation corporelle totale de 700 r.*

$$\frac{\text{Ir}}{\text{T}} = \frac{\text{Nucléotides libres de la rate des animaux irradiés}}{\text{Nucléotides libres de la rate des animaux témoins}}$$

La quantité de chaque nucléotide a été préalablement calculée
en micromoles par milligramme de phosphore désoxyribonucléique.

	$\frac{\text{Ir}}{\text{T}}$				
	12 h.	2 jours et demi.	4 jours.	7 jours et demi.	21 jours.
AMP.....	1,44	2,42	2,15	1,42	0,50
ADP.....	1,31	1,90	1,64	1,63	0,80
ATP.....	1,28	1,57	1,62	1,12	1,58
UMP.....	2,04	3,80	-	2,30	1,00
UDP.....	1,17	1,85	1,77	1,47	1,00
UTP.....	1,22	1,60	-	1,18	1,80
GMP.....	1,84	3,40	-	2,00	0,80
GDP.....	1,42	1,87	1,75	1,44	0,67
GTP.....	1,18	1,60	-	1,18	1,50
CMP.....	1,32	2,44	-	2,06	0,60
CDP.....	1,28	-	-	1,00	0,84
UDPG + Gal.....	1,30	2,32	} 2,04 {	2,00	1,00
UDPAG.....	1,50	3,04		2,20	1,00
DPN.....	1,21	2,38	-	1,15	1,00
TPN.....	1,29	2,60	-	1,20	1,00

AMP, ADP, ATP : acide 5'-adénosine mono-, di- et triphosphorique;
UMP, UDP, UTP : acide 5'-uridine mono-, di- et triphosphorique;
GMP, GDP, GTP : acide 5'-guanosine mono-, di- et triphosphorique;
CMP, CDP : acide 5'-cytidine mono- et diphosphorique;
UDPG : uridine diphospho glucose;
UDPGal : uridine diphosphogalactose;
UDPAG : uridine diphospho N-acétylglucosamine;
DPN, TPN : di- et triphosphopyridine nucléotides.

Les difficultés de dosage ne nous permettent pas de fournir actuellement de données quantitatives rigoureuses pour les désoxyribonucléotides libres, et en particulier les désoxyribonucléosides triphosphates, mais pour eux également, il se manifeste un accroissement. Il en est de même dans un hépatome ascitique 12 h après l'irradiation corporelle totale de rats. Ces observations sont en accord avec les travaux d'Errera (⁹), de Forssberg et Klein (¹⁰), de Bishop et Davidson (¹¹) et d'Ord et Stocken (¹²) qui, à des délais très courts et sur des matériels biologiques différents, ont fait des constatations similaires aux nôtres.

Quelle peut être la signification de nos résultats ?

L'accumulation des ribonucléosides triphosphates à un moment où la biosynthèse de l'ARN se trouve bloquée, confirme nos données antérieures permettant de considérer ces composés comme précurseurs *in vivo* de l'ARN (¹³). Le blocage de la biosynthèse de l'ARN explique la réduction des synthèses protéiques et en particulier celle des enzymes protéines sous l'effet des rayons X.

L'accumulation des désoxyribonucléosides triphosphates au moment où la biosynthèse de l'ADN se trouve bloquée permet de considérer, en accord avec les travaux de Kornberg ⁽¹⁴⁾, ⁽¹⁵⁾ chez les bactéries, les désoxyribonucléosides triphosphates comme précurseurs de l'ADN chez les Mammifères. De plus, on peut concevoir que cette accumulation, sous l'effet des rayons X, des désoxyribonucléosides triphosphates, dont certains participent à des synthèses autres que celles de l'ADN crée un rapport moléculaire anormal entre les divers types de désoxyribonucléosides triphosphates. Si bien que conformément aux résultats obtenus *in vitro*, lorsque la biosynthèse de l'ADN reprend d'une façon explosive, une fois l'action des rayons X sur les phosphorylases synthétisantes épuisée, il peut se former à partir de précurseurs existant dans un rapport moléculaire anormal des ADN anormaux et, par suite, des mutations. Un rapport anormal entre précurseurs peut également se produire par l'activation de certains métabolismes ou en présence de virus expliquant ainsi les mutations spontanées.

(*) Séance du 6 juillet 1959.

(1) M. LEDIG, J. D. WEILL et P. MANDEL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 599.

(2) P. MANDEL et P. CHAMBON, *Biochim. Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 560.

(3) R. B. HURLBERT, H. SCHMITZ, A. E. BRUMM et V. R. POTTER, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 23.

(4) P. CHAMBON et P. MANDEL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1959 (sous presse).

(5) P. MANDEL, M. JACOB et L. MANDEL, *J. Physiol.*, 42, 1950, p. 662.

(6) J. F. THOMSON, W. W. TOURTELLOTTÉ et M. S. CARTTAR, *Arch. Biochem. Biophys.*, 42, 1953, p. 185.

(7) P. P. WEYMOUTH, N. E. DELFEL, R. J. DOEL, H. L. STEINBOCK et H. S. KAPLAN, *J. Nat. Cancer Inst.*, 15, 1955, p. 981.

(8) L. J. COLE et M. E. ELLIS, *Radiation Research*, 7, 1957, p. 508.

(9) M. ERRERA, dans *Protoplasmatologia, Handbuch der Protoplasmaforschung*, Springer-Verlag, 10, n° 3, 1957.

(10) A. FORSSBERG et G. KLEIN, *Exper. Cell Res.*, 7, 1954, p. 480.

(11) C. W. BISHOP et J. N. DAVIDSON, *Brit. J. Radiol.*, 30, 1957, p. 367.

(12) M. G. ORD et L. A. STOCKEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 201.

(13) P. MANDEL, J. D. WEILL, M. LEDIG et S. BUSCH, *Nature*, 183, 1959, p. 1114.

(14) A. KORNBERG, I. R. LEHMAN, M. J. BESSMANN et E. S. SIMMS, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 197.

(15) I. R. LEHMAN, M. J. BESSMANN, E. S. SIMMS et A. KORNBERG, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 163.

(Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.)

PHARMACODYNAMIE. — *Effets pharmacodynamiques du carquéjol*. Note (*)
de M. FERNAND CAUJOLLE et M^{lle} DENISE MEYNIER transmise par
M. René Fabre.

Nous avons étudié les caractéristiques biologiques d'un *o*-menthatriène 1 (7), 5, 8 ol 3, le carquéjol, sur un échantillon pur que M. Y. R. Naves avait mis à notre disposition. Cet alcool solide présente une odeur terpénique; ses vapeurs déterminent progressivement une irritation douloureuse du rhinopharynx et du larmoiement, accidents qui rétrocedent spontanément sans laisser de séquelle et de sensibilisation.

La toxicité du carquéjol, dissous dans l'huile d'olive, a été déterminée à l'égard de la souris blanche, de 20 ± 1 g, de race Swiss, après administration de doses uniques par voie intrapéritonéale et par tubage œsophagien. Les caractéristiques sont les suivantes (en grammes par kilogramme d'animal) :

		Voie	
		intrapéritonéale.	entérale.
En 24 h	{ Dose max. jamais mortelle.....	0,30	0,50
	{ DL 50.....	0,46	1,80
	{ Dose min. toujours mortelle.....	0,70	5,00
Temps de crise (h).....		36	48
Indice d'agressivité.....		0,44	1,76
Dose infraléthale.....		0,30	0,50

Aux doses inférieures à l'infraléthale, le carquéjol exerce, après une courte latence, des effets narcotiques éphémères. Aux doses supérieures à l'infraléthale, les effets primitifs sont stupéfiants et narcotiques; l'animal meurt dans un coma silencieux, sans aucune manifestation de souffrance. Les symptômes de l'intoxication nous ont conduits à étudier les effets du carquéjol sur le système nerveux central.

Le carquéjol, même aux doses non toxiques, présente une activité analgésique centrale fugace. Ses effets hypothermisants sont marqués; après administration intrapéritonéale de la dose infraléthale, leur intensité maximale (chute moyenne de la température rectale, $4^{\circ},5$) s'affirme 30 à 40 mn après l'injection; la durée de l'hypothermie excède 3 h; aux doses de 0,10 à 0,15 g/kg, la chute thermique s'observe et atteint en moyenne $3^{\circ},2$. Après administration entérale, la chute thermique maximale, toujours intense, s'observe à la 60^e minute.

Ces observations nous ont incités à rechercher l'influence du carquéjol sur l'efficacité d'analgésiques centraux ou d'hypnotiques associés.

Nous avons confronté sur des lots très homogènes de souris Swiss, provenant d'un même élevage et alimentées de façon identique, les effets analgésiques centraux de la morphine, de la codéine et des associations codéine-carquéjol, administrés par voie intrapéritonéale.

Le test à l'abolition de la douleur au pincement de la queue donne les résultats ci-après (essais sur 260 animaux) :

Produits injectés (g/kg).	Durée moyenne de l'analgésie complète (mn).		Pourcentage de sujets réfractaires.
Morphine 0,010.....	105		20
» 0,008.....	83		10
Codéine 0,010.....	18		10
» 0,008.....	0		100
Carquéjol 0,25 + codéine 0,008.....	177		0
» 0,20 + » 0,008.....	111		0
» 0,15 + » 0,008.....	54		0
» 0,10 + » 0,008.....	45		0
» 0,20 + » 0,006.....	34		33
» 0,25.....	0		100

Le test à la tolérance à la brûlure des pattes par chauffage progressif conduit aux résultats suivants (essais sur 288 animaux) :

Produits injectés (g/kg).	Augmentations absolues des températures supportées (temps décomptés à partir du moment de l'injection).		
	15 mn (°C).	45 mn (°C).	90 mn (°C).
Morphine 0,010.....	8,0	6,4	3,8
Codéine 0,008.....	0,9	0	0
» 0,006.....	0	0	0
Carquéjol 0,08 + codéine 0,008.....	7,3	5,2	1,6
» 0,05 + » 0,008.....	5,7	2,6	2,5
» 0,01 + » 0,008.....	4,6	1,6	0
» 0,008 + » 0,008.....	3,9	0,5	0
» 0,08 + » 0,006.....	6,4	1,9	1,5
» 0,05 + » 0,006.....	3,1	1,3	0,6
» 0,01 + » 0,006.....	0	0	0
» 0,20.....	5,7	1,6	0,7
» 0,08.....	0	0	0

L'accroissement de l'activité analgésique centrale de la codéine par le carquéjol s'apparente donc bien plus à une potentialisation vraie qu'à une synergie renforçatrice banale. Les effets sur la narcose provoquée donnent des résultats du même ordre. Des doses de paraldéhyde trop faibles pour être actives s'avèrent hypnotiques sous les effets du carquéjol

à doses inférieures à l'infraléthale (essais sur 245 animaux). Un résultat analogue est atteint avec les barbituriques, ainsi l'injection intraveineuse de 0,050 g/kg d'hexobarbital sodique, qui seule est à peu près complètement inactive, provoque une narcose moyenne de 55 mn par association avec une injection intrapéritonéale de 0,25 g/kg de carquéjol (essais sur 110 animaux).

On peut donc considérer le carquéjol comme un effecteur puissant du système nerveux central, effecteur d'un type tout à fait nouveau puisque relevant de la série orthomenthanique.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(¹) NAVES, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 564.

(Laboratoire de Pharmacie
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse.)

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

ERRATUMS.

(Comptes rendus du 11 mai 1959.)

Note présentée le 27 avril 1959, de MM. *Constantin Toumanoff* et *Théodore Jachimowicz*, Observations au sujet de l'action du fluor sur les abeilles :

Erratum :

Page 2820, dernière ligne, *au lieu de* 0,95 g, *lire* 0,05 g.

• 2821, 1^{re} ligne, *au lieu de* 0,61 g, *lire* 0,01 g.

Addendum : Les nombres : 0,271 g, 0,0678 g et 0,0136 g NaF des colonnes 1, 2, 3 représentent les quantités de NaF dissous ajoutées dans un nourrisseur contenant 500 ml (à 616 g) du sirop sucré (50 : 50). Les nombres 0,20, 0,05 et 0,01 g de F sont ainsi les quantités de F pour 1000 g du sirop, soit respectivement les solutions de F à 1 : 5000, 1 : 20000 et 1 : 100 000.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 AOUT 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie est informée :

— des Cérémonies qui auront lieu à Evora, Portugal, du 28 octobre au 1^{er} novembre 1959, à l'occasion du QUATRE-CENTIÈME ANNIVERSAIRE DE LA FONDATION DE L'UNIVERSITÉ de cette ville, et du CONGRÈS SCIENTIFIQUE qui se tiendra dans le cadre de ces manifestations;

— de l'INTERNATIONAL ROCKET WEEK, qui se tiendra du 16 au 22 novembre 1959 dans le cadre du Committee on Space Research (COSPAR).

M. JULES ROUCH adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage qu'il vient de publier sous le titre : *Les découvertes océanographiques modernes. Sondages; L'eau de mer; Les mouvements de la mer.*

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1^o Musée de Saint-Malo. *Maupertuis. Exposition organisée à l'occasion du II^e centenaire de la mort du savant et philosophe malouin.*

2^o JOSE MARIA LLOPIS. *Louis Daniel Beauperthuy, precursor de la teoria insectil de las enfermedades.*

3^o Academia scientiarum Bohemoslovenica. *Biologia plantarum.* Tomus I; 1, 2.

4^o *Memoirs of the Institute for Protein Research, Osaka University.* Vol. 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Les équations différentielles périodiques.*

Note de M. ARNAUD DENJOY.

Cas d'ergodicité générale et uniforme.

A ma Note du 2 mars 1959 j'ajoute ce complément.

1. Soit $\Gamma^1(o)$ une ligne simple tracée sur le tore-méridien $C^2(o)$ de S^3 , enlacée $\eta (\geq 1)$ fois avec $X^2(o)$ ($\eta =$ accroissement de y) et ξ' fois ($\xi' =$ accroissement de x) autour de $Z^2(o)$.

Sur $C^2(o)$, soit $\Gamma_p^1(o)$ la $p^{\text{ème}}$ transformée de $\Gamma^1(o)$ par les trajectoires $T(M_0)$ (M_0 changé en M_p pour $z = p$).

Supposons disjointes toutes les lignes $\Gamma_p^1(o)$ et soit $\Sigma(\Gamma^1)$ leur ensemble.

Les $\Gamma_p^1(o)$ sont simultanément toutes : ou bien (a) isolées des autres [disposées entre elles sur $C^2(o)$: soit (a') comme les milieux des intervalles contigus à un ensemble parfait linéaire totalement discontinu, soit (a'') comme, dans une famille d'intervalles disjoints, des suites croissant d'une extrémité à l'autre de chaque intervalle]; ou bien (b) accumulatives d'un même côté; ou bien (c) bilatéralement accumulatives. Tout point M_0 de $C^2(o)$ étranger à $\Sigma(\Gamma^1)$ divise, avec $\Gamma^1(o)$, les $\Gamma_p^1(o)$ en deux classes, séparées par un ensemble $E(M_0)$ et bornées l'une ultérieurement, l'autre antérieurement, par des continus $e^-(M_0)$, $e^+(M_0)$. Si l'un d'eux est un $\Gamma_p^1(o)$ [il est étranger à $E(M_0)$, cas a ou b], tous les $E_p(M_0) \equiv E(M_p)$ sont disjoints. Sinon [$E(M_0)$ contient e^- et e^+], $E(M_0)$ peut se reproduire cycliquement (cas a''); e^- et e^+ peuvent être identiques, ou disjoints, ou partiellement joints, $E(M_0)$ contenant dans ce dernier cas des ensembles ouverts intermédiaires.

Représentons $\Gamma^1(o)$ dans le plan $z = 0$, en supposant que la ligne passe par O. Avec les entiers ξ, η' vérifiant $\xi\eta - \xi'\eta' = 1$ et posant $x = \xi x' + \xi' y'$, $y = \eta' x' + \eta y'$, on peut rapporter le plan $z = 0$ aux axes Ox', Oy' et l'on est ramené au cas $\eta = 1, \xi' = 0$. Supposons faite cette simplification formelle.

$\Gamma^1(o)$ est figuré par un arc λ'_0 allant de $A(o, 0)$ à $C(o, 1)$. Soit Λ'_0 son prolongement indéfini par translations $(0, m, 0)$, B_0 la bande comprise entre Λ'_0 et sa translatée par $(1, 0, 0)$. Dans B_0 , $C^2(o)$ est représenté une infinité de fois. $\Gamma_p^1(o)$ étant disjoint de $\Gamma^1(o)$, Λ'_p transformé de Λ'_0 par $t(N_0)$ pour $z = p$ a une image dans B_0 . Soient d le diamètre de la projection de B_0 sur Ox et D le diamètre de G_1 .

ω_p est dans un rectangle de côtés parallèles aux axes et de base $2d/p$, de hauteur D . Les vecteurs d'accumulation de $\overrightarrow{N_0 N_n}/n$ pour $n \pm \infty$ sont $(\alpha, \varphi, 1)$; α est indépendant de N_0 et φ décrit un segment numérique $\leq D$ en longueur.

L'ordre de rencontre sur $C^2(o)$ de trois lignes $\Gamma_p^1(o)$, $\Gamma_m^1(o)$, $\Gamma_q^1(o)$ est

le même que celui des parties fractionnaires de $p\alpha$, $m\alpha$, $q\alpha$, si ces dernières sont distinctes (raisonnement de Poincaré).

Soit $\Delta^1(o)$ une ligne simple rencontrant (et traversant) $\Gamma^1(o)$ au seul point O ; Δ^1 convenablement dirigée tourne ξ fois autour de $Z^2(o)$ et η' fois autour de $X^2(o)$ avec $\xi\eta - \xi'\eta' = 1$; B_0 contient une représentation μ'_0 de $\Delta^1(o)$, joignant $A(o, o)$ à $B'(\xi, \eta')$, λ'_0 joignant A et $C'(\xi', \eta)$; $C^2(o)$ est représenté par le quasi-parallélogramme $AB'D'C'$ ou G'_0 , qui répété par translations $\overline{AB'}$, $\overline{AC'}$, $\overline{AB'} + \overline{AC'}$ donne un quasi-parallélogramme H'_0 . Si $\Delta^1(o)$ est comme $\Gamma^1(o)$ disjoint de toutes ses transformées $\Delta^1(o)$ par $T(M_0)$, H'_0 contient une image de G'_p , transformé de G'_0 par $t(N_0)$. Il y a ergodicité normale, existence d'un vecteur $\vec{\nu}$ tel que $|\overrightarrow{N_0 N} - (z - z_0) \vec{\nu}|$ soit borné indépendamment de N_0 .

C'est la même conclusion que si Γ^1 et Δ^1 étaient invariants par $T(M_0)$ ou reproduits périodiquement.

2. Dans $C^2(o)$, soit $Q^2 = Q^2(o) = Q^2_0$ le continu singulier de Poincaré étudié dans la dernière Note, enlacé une infinité de fois avec $X^2(o)$ [et avec $Z^2(o)$].

Sans le supposer cette fois base sur $C^2(o)$ d'un écheveau de S^3 , nous l'envisageons simplement comme *invariant* par les trajectoires $T(M_0)$. Soit K le continu $T(Q^2_0)$ réunissant les trajectoires rencontrant Q^2_0 ; $K.C^2(o)$ est identique à Q^2_0 (invariance de Q^2_0). Chaque bande B_0 de $C^2(o) - Q^2_0$ est elle aussi invariante, car une trajectoire ne passerait pas de B_0 à une autre bande B'_0 (s'il en existait plus d'une) sans rencontrer K , et y être dès lors totalement incluse.

Tout écheveau Q^3 de S^4 sera ou bien inclus dans K ou bien à distance positive de K , et sa trace sur $C^2(o)$ sera un ensemble parfait q_0 inclus dans une bande B_0 . Dans $z = 0$ soit β_0 une image de B_0 ; β_0 contient une image χ_0 de q_0 .

Σ_0 étant dans $z = 0$ l'image totale de Q^2_0 [Σ_0 était désigné par $\Sigma(J^1)$ dans la dernière Note], si N_0 décrit Σ_0 , N_n dans $z = n$ décrira un ensemble Σ_n translaté de Σ_0 par $z + n$. Il en sera de même de l'ensemble des bandes représentant B_0 dans $z = 0$ et B_n dans $z = n$. Une translation (r, m, n) change β_0 en β_n , donc aussi χ_0 en χ_n ; $\chi_n = \chi_0$. Il y aura ergodicité normale sur Q^3 . Mais :

- 1° le vecteur $\vec{\nu}$ sera-t-il le même pour tous les écheveaux Q^3 ?
- 2° peut-il y avoir des cycles ?
- 3° l'ergodicité existe-t-elle et uniformément sur la totalité de S^3 ?

En m'excusant de commettre de graves omissions, je citerai quelques-uns des nombreux auteurs ayant après 1932 étudié l'ergodicité en rapport avec les trajectoires sur le tore à deux dimensions. Dans l'ordre chronologique : D. C. Lewis et A. Wintner, N. Kryloff et N. Bogulioff, A. Andronov et L. Pontriagin, C. G. Siegel, T. Saito, G. Reeb, L. Markus, S. Sternberg, E. J. Akutowicz, M. M. Peixoto, etc.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les tableaux dont les marges et des cases vides sont données.* Note de M. MAURICE FRÉCHET.

Le problème traité ici a été résolu par divers auteurs. Nous en donnons maintenant une démonstration toute différente.

Le problème. — Plusieurs auteurs ont donné des démonstrations très ingénieuses du lemme suivant (qui est utile dans la théorie des « programmes linéaires », théorie employée en économétrie et en recherche opérationnelle).

En reprenant les notations d'une Note antérieure ⁽¹⁾ : étant données les marges N_i, N'_j d'un tableau vide rectangulaire T et un ensemble K de cases de ce tableau, la condition nécessaire et suffisante pour qu'on puisse garnir les cases de T de nombres entiers $\geq 0, n_{ij}$, de sorte que ces nombres soient nuls sur les cases de K et aient les marges données, est la condition (C).

Condition (C). — Soient I et J deux ensembles quelconques de rangs respectifs de colonnes et de lignes de T tels que $I \times J \subset K$, on doit avoir

$$\sum_{i \in I} N_i + \sum_{j \in J} N'_j - N \leq 0.$$

Nouvelle démonstration. — Notre démonstration trouve son origine dans nos publications antérieures ⁽¹⁾, ⁽²⁾ sur les tableaux dont les marges sont données.

Elle consiste à opérer des permutations convenables de rangées parallèles [permutations qui laissent subsister des conditions analogues à la condition (C)]; à réduire le tableau donné T à une suite de tableaux T^1, T^2, \dots , imbriqués l'un dans l'autre et à prescrire convenablement à chaque fois les valeurs des n_{ij} dans l'espace entre deux tableaux successifs.

Un avantage de notre démonstration, c'est de donner un *procédé pratique régulier* pour former une solution du problème.

Remarque. — Le tableau finalement obtenu constitue, après les permutations, ce que nous avons appelé [⁽¹⁾, p. 57 et 60] la « *solution extrême à droite* », dans la recherche des tableaux dont seulement les marges sont données.

Une démonstration plus détaillée sera publiée ailleurs.

⁽¹⁾ *Annales Université Lyon*, Section I, 1951, p. 53-77. Article complété sous le même titre dans *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2426.

⁽²⁾ *Revue Institut Intern. de Statistique*, 1957, p. 23-40.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 689-692.

⁽⁴⁾ *Annales Université Lyon*, Série Sciences, Section A, Première Partie, 1958, p. 13-31; Deuxième Partie, 1959.

⁽⁵⁾ Une synthèse (avec modifications et compléments) des travaux précédents sera publiée en langue espagnole dans *Trabajos de Estadística*.

ÉVOLUTIONNISME. — *Réflexions sur la notion d'espèce et sa signification.*
Note (*) de M. ALBERT VANDEL.

Deux Missions entreprises, en 1957 et 1959, grâce au concours du Centre National de la Recherche Scientifique, ont été consacrées à l'étude de la faune de Madère et des biotopes propres à cet archipel. L'auteur de la présente Note s'est spécialement attaché à l'examen des Isopodes terrestres. La variété de ces Crustacés sur un territoire aussi limité que les îles madériennes, ainsi que leur étroite localisation, permettent d'abord, dans des conditions exceptionnellement favorables, la recherche des facteurs qui ont présidé à la différenciation des espèces. La présente Note résume les conclusions de cette étude qui seront développées dans un Mémoire en préparation.

L'espèce ne doit pas être tenue pour une unité statique ainsi que l'ont reconnu clairement les paléontologistes, mais bien comme une coupe à travers une lignée, à un moment donné de son évolution. L'espèce est appelée, comme toute chose vivante, à se transformer au cours du temps.

L'histoire de l'espèce n'est point différente de celle des groupes zoologiques majeurs. Elle connaît d'abord une période de jeunesse. Ses représentants possèdent à ce stade des possibilités d'adaptation considérables; leurs exigences sont faciles à satisfaire. Grâce à leur plasticité, ils sont aptes à coloniser des milieux très divers. Au cours de cette phase, l'espèce peuple des régions de plus en plus étendues; c'est une *forme expansive*. Les espèces cosmopolites ou à large dispersion correspondent à des types bien adaptés aux conditions actuelles. Elles sont donc relativement récentes. Nous désignerons ces formes de jeunesse sous le nom d'*espèces généralisées*.

Cependant, la plupart des espèces actuelles appartiennent à un type différent. Elles résultent de l'éclatement d'une espèce généralisée en « petites » espèces, chacune d'elles étant inféodée à un biotope strictement défini et incapable de subsister en dehors des conditions très particulières auxquelles elle est accoutumée. Nous les nommerons *espèces spécialisées*. La fragmentation d'une espèce généralisée en espèces spécialisées est le résultat de modifications physiologiques encore plus que morphologiques. Au cours de cette phase, l'être vivant adapte, par autorégulation, son comportement physiologique, à un mode de vie particulier. Ainsi, la systématique ne saurait être séparée de l'écologie; ce sont des sciences complémentaires l'une de l'autre.

Comme les conditions climatiques subissent, au cours des périodes géologiques, des changements considérables, les anciens biotopes sont détruits pour être remplacés par d'autres fort différents. En même temps,

les espèces spécialisées qui leur sont inféodées disparaissent, ou bien, elles subsistent, mais seulement dans des territoires refuges, à l'ordinaire limités. Ce sont des *espèces rélictés*, caractéristiques de la phase de sénescence de la lignée. Certaines d'entre elles sont certainement appelées à disparaître sous peu.

Si ces propositions sont exactes, il apparaît évident qu'on rassemble sous le même terme d'« espèce » des stades évolutifs différents, que nous avons désignés sous les noms d'espèce généralisée, d'espèce spécialisée et d'espèce rélicte.

Le muséologue dont les études ne portent que sur les animaux conservés, est incapable de reconnaître clairement les différents types d'espèces que nous avons distingués. C'est en suite d'une étude sur le terrain que le naturaliste acquiert la notion de l'ubiquité des espèces généralisées qui s'oppose à l'extrême localisation des espèces spécialisées et rélictés. C'est justement parce que j'avais soupçonné l'importance de ces relations, au cours de l'examen d'Isopodes madériens conservés en alcool que j'avais éprouvé le désir de connaître le mode de vie de ces Oniscoïdes et formé le projet de visiter l'archipel madérien.

La flore et la faune madériennes n'ont point été bouleversées par les glaciations quaternaires qui ont si durement éprouvé les peuplements animaux et végétaux de l'Europe et de l'Amérique du Nord. Elles sont en place depuis fort longtemps. Elles sont demeurées identiques ou du moins fort semblables, aux faunes et aux flores de l'époque tertiaire. Les forêts qui croissaient à l'oligocène et au miocène, dans le Sud de la France ⁽¹⁾ ou en Suisse ⁽²⁾, différaient peu de la Laurisilva madérienne ou canarienne. Les Mollusques qui vivaient, en Europe, à la même époque, s'apparentent étroitement aux espèces qui peuplent encore aujourd'hui les archipels macaronésiens ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾.

La constance des biotopes madériens au cours de longues périodes géologiques a permis la naissance et la différenciation d'espèces spécialisées, adaptées à des milieux strictement définis, et incapables de survivre en dehors d'eux. Les espèces madériennes sont donc, *écologiquement aussi bien que phylétiquement*, plus anciennes que les formes qui peuplent les continents de l'hémisphère septentrional.

Cependant, l'état primitif de Madère et de Porto-Santo a été profondément bouleversé par la venue de l'homme et l'occupation extrêmement dense de ces deux îles. La plus grande partie du territoire madérien a été défriché et cultivé, transformé en champs, en vignobles ou en terrains de pacage. La flore et la faune originelles ont disparu. Elles ont été remplacées par des espèces cosmopolites ou largement répandues, importées par l'homme. Ces formes expansives sont aussi des ubiquistes, c'est-à-dire des organismes peu exigeants qui s'accommodent de milieux très variés. Ces types correspondent très exactement aux *espèces généralisées* précédemment

définies. Sur les 46 espèces d'Oniscoïdes signalées à ce jour dans l'archipel madérien, un peu plus de la moitié (24 espèces) répond à ce type.

Quelques régions de Madère, d'un accès difficile ou impropres à la culture, ont néanmoins conservé le faciès originel de l'île. Ce sont, d'une part les forêts de Lauracées du versant nord de l'île de Madère; et, par ailleurs, les îlots satellites des îles principales (Ilheus de Desembarcadouro et de Fora, à l'Est de Madère; groupe des Desertas; Ilheus de Ferro, de Baixo et de Cima, autour de Porto-Santo). Ces îlots ne sont pas habités ou ne l'ont été que temporairement. Ces terres isolées ont conservé leur flore et leur faune originelles, et constituent ainsi pour le naturaliste des réserves naturelles d'un extrême intérêt. Enfin, elles ne renferment point les espèces ubiquistes importées par l'homme dans les deux îles principales.

La plupart des espèces madériennes sont ainsi devenues des *espèces rélictés*, en suite des bouleversements apportés par l'homme au milieu naturel, bouleversements qui ne sont point sans rappeler ceux que les glaciations quaternaires ont provoqués en Europe; le feu a joué à Madère le rôle de la glace sur le continent. Néanmoins le passage des espèces madériennes à l'état de rélictés représente une condition récente, puisque Porto-Santo n'a été peuplé qu'en 1418 par les colons embarqués sur les navires de Joao Gonçalves Zarco, et Madère, l'année suivante.

La faune et la flore madériennes reconnaissent certainement la même origine que les peuplements de l'Europe occidentale et de l'Afrique du Nord. Cependant, si l'on excepte les halophiles et les formes importées par l'homme, l'immense majorité des espèces madériennes est propre à cet archipel. C'est dire que l'*endémisme atteint dans ces îles un degré particulièrement élevé*, reconnu d'ailleurs depuis longtemps. L'endémisme madérien est particulièrement accusé dans certains groupes, tels que les Muscinées, divers genres de Phanérogames, les Gastéropodes pulmonés, les Carabiques, les Dytiscides, les Curculionides, les Hémiptères, les Névroptères, les Arachnides. Dans le sous-ordre des Oniscoïdes, 22 espèces sur 46 sont propres à l'archipel madérien; et, la proportion d'endémiques était certainement bien plus élevée avant l'arrivée de l'homme.

L'abondance des espèces proprement madériennes est tout à fait remarquable si l'on tient compte de la faible étendue des îles qui constituent l'archipel madérien. On ne peut rendre compte de cet état de choses qu'en tenant l'archipel madérien pour l'ultime vestige de terres qui prolongeaient autrefois vers l'ouest la péninsule ibérique et le socle africain. Ce vaste ensemble que les études sismologiques ^(*) ont permis d'assimiler à la région bathypélagique située à l'Est de la ride atlantique, fut englouti à l'époque des grandes fractures qui ont donné naissance à l'Océan actuel. L'archipel madérien est une Arche de Noé qui a recueilli, sinon la totalité, du moins une grande partie de la faune et de la flore du continent disparu.

L'endémisme madérien présente des caractères fort particuliers. La

faune madérienne ne comprend qu'un petit nombre de genres, tandis que des tribus, voire des familles entières, largement répandues dans les régions paléarctique et méditerranéenne, font totalement défaut dans l'archipel. C'est ainsi que sur les 22 Oniscoïdes propres à l'archipel madérien, 19 se répartissent dans les quatre genres : *Miktoniscus* (deux espèces), *Soteriscus* (six espèces), *Porcellio* (huit espèces) et *Atlantidium* (genre exclusivement madérien comprenant trois espèces). Le cas des Diplopodes madériens est plus remarquable encore. Ces Myriapodes ne sont représentés à Madère, outre quelques formes importées et *Acipes atlanticus* Attems, que par le seul genre *Cylindroiulus*, avec sept espèces dont six sont propres à Madère (¹). Ainsi, à une exceptionnelle pauvreté générique s'oppose une non moins remarquable richesse spécifique.

L'endémisme madérien est non seulement archipélagien, mais encore insulaire. Les genres *Soteriscus*, *Porcellio* et *Atlantidium* sont représentés par des espèces différentes à Madère, aux Desertas et à Porto-Santo. Il en est de même pour les Gastéropodes pulmonés appartenant aux genres *Geomitra*, *Leptaxis* et *Lauria*.

Cependant, l'endémisme madérien n'est point toujours le résultat d'un isolement géographique. Les genres *Miktoniscus*, *Soteriscus*, *Porcellio* et *Atlantidium* possèdent plusieurs représentants dans la même île. On connaît des exemples analogues dans d'autres groupes (Gastéropodes pulmonés, Coléoptères, etc.). Cette singularité a constitué pour les muséologues une véritable énigme. Elle n'en est pas une pour le naturaliste qui parcourt l'archipel madérien. Nos deux séjours à Madère nous ont permis d'observer les modes de vie des Isopodes madériens, restés complètement inconnus jusqu'ici, et, par là même de rendre compte des particularités de l'endémisme madérien.

Les biotopes madériens sont fort variés et parfois très différents de ceux qu'on connaît en Europe et en Afrique du Nord. Tels sont les forêts de Lauracées, les coussins de Mousses et d'Hépatiques recouvrant les parois ruisselantes, les cavités des ponces volcaniques, les interstices ménagés dans les dépôts de tufs, les fentes des coulées basaltiques.

Lorsque plusieurs espèces du même genre coexistent dans une même île, il est de règle que chacune d'elles peuple un biotope différent. Des exemples très nets en sont fournis par les genres *Porcellio* et *Atlantidium*.

Onze espèces de *Porcellio* sont connues de l'archipel madérien, dont huit correspondent à des endémiques propres à ces îles. Parmi ces dernières, six espèces possèdent une morphologie qui conduit à les tenir pour étroitement apparentées. Le Porcellion des plateaux (*Porcellio maculipes* B.-L.) est propre aux prairies et aux étendues caillouteuses qui s'étendent au-dessus de la zone des forêts, entre 1200 et 1800 m d'altitude (plateau de Paul da Serra; massif de l'Arieiro). Le Porcellion épineux (*P. atlantidium* Paulian de Félice) est abondant sous les écorces des troncs

abattus de Lauracées (Laurier, Vinhático, Til), mais il est tout à fait exceptionnel de le rencontrer dans un autre milieu. Le Porcellion des cascades (*P. cataractæ* Vandel) est confiné dans les poches d'air ménagées au sein des coussins d'Hépatiques (*Marchantia polymorpha* L.) recouvrant les parois ruisselantes d'eau. Le Porcellion nain (*P. scitus* B.-L.) n'a été récolté que dans les fentes de retrait des dépôts de tufs préservés de l'érosion par une couverture de basalte. Enfin, le Porcellion oriental (*P. normani* Dollfus) et le Porcellion des îles (*P. ferroi* Paulian de Félice) forment des colonies parfois fort denses dans les régions arides, proches de la mer. *P. normani* est propre aux régions orientales de Madère (Ponta de São Lourenço; Ilheu de Desembarcadouro); *P. ferroi* se rencontre à Porto-Santo; il est particulièrement abondant dans les îlots de Ferro, de Baixo et de Cima.

De même les trois espèces d'*Atlantidium* sont aujourd'hui extrêmement localisées, parce qu'elles ne peuvent vivre que dans des milieux très particuliers que l'homme est parvenu à détruire à peu près complètement. *A. barretoii* Arcangeli se rencontre dans les fentes de l'écorce ou entre l'écorce et l'aubier des Tils (*Ocotea foetens* Benth.) très âgés, *mais encore vivants*. Les deux autres espèces de ce genre, *A. secundum* Arcangeli et *A. mateui* Vandel, se logent dans les cavités des ponces volcaniques; la première espèce ne se rencontre plus aujourd'hui que dans l'Ilheu de Desembarcadouro qui prolonge la Ponta de São Lourenço; quant à la seconde, elle n'est connue que de l'île septentrionale des Desertas, l'Ilheu de Chão.

L'endémisme madérien correspond donc à *un endémisme écologique aussi bien que géographique*.

Ces exemples suffisent à prouver que les espèces madériennes résultent de l'éclatement d'un petit nombre de types originels et de leur résolution en de multiples unités systématiques mineures. Les types primitifs devaient correspondre à des espèces généralisées; et, c'est sous cette forme qu'ils se sont répandus sur le domaine madérien, dans un temps où celui-ci était un continent et non pas un socle sous-marin, émergeant seulement en quelques points, comme il l'est devenu aujourd'hui. La transformation des types généralisés en espèces spécialisées est liée à la réduction, puis à la disparition de cette faculté que possèdent les espèces expansives de s'adapter à des milieux divers. En même temps, les exigences des espèces spécialisées sont devenues de plus en plus strictes, les obligeant à demeurer étroitement confinées dans des biotopes particuliers.

Ainsi, la formation des espèces, bien loin d'être le point de départ du mouvement évolutif n'en représente qu'une manifestation sénescence et dégénérative.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(¹) G. DE SAPORTA, *Études sur la végétation du Sud-Est de la France, à l'époque tertiaire*, Paris, I, 1863, 285 pages, 25 planches, 1 carte. II, 1866, 336 pages, 21 planches. III, 1867, 244 pages, 18 planches.

(²) O. HEER, *Die tertiäre Flora der Schweiz*, Winterthur, I, 1854-1855, 116 pages, pl. I-L; II, 1856, 110 pages, pl. LI-C; III, 1859, 378 pages, pl. CI-CLVII.

(³) L. GERMAIN, *Ann. Géographie*, 22, 1913, p. 209-226.

(⁴) G. MANDAHN-BARTH, *Abhandl. Senckenberg. Naturf. Gesells.*, 469, 1943, p. 1-59, pl. 1-17.

(⁵) E. FISCHER-PIETTE, *Mém. Soc. Biogéogr.*, 8, 1946, p. 251-278.

(⁶) J. P. ROTHÉ, *C. R. Ac. Sc.*, CCXXIV, 1947, p. 1295-1297.

(⁷) H. LOHMANDER, *Arkiv. f. Zool.*, (2), 9, 1955, p. 1-65.

(Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

MÉCANIQUE. — *Relaxation et écrouissage.*

Note (*) de M. GUSTAVO COLONNETTI.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾ je posais la question : « les phénomènes d'écrouissage peuvent-ils trouver leur explication dans la théorie de l'hérédité ? »

Plus précisément on peut se demander s'il est possible de caractériser l'écrouissage d'un matériau par la loi de variation du coefficient d'hérédité dans le temps (c'est-à-dire en fonction des déformations élastiques ou des contraintes qui sont censées croître linéairement avec le temps).

Ainsi posée la question, la réponse est immédiate.

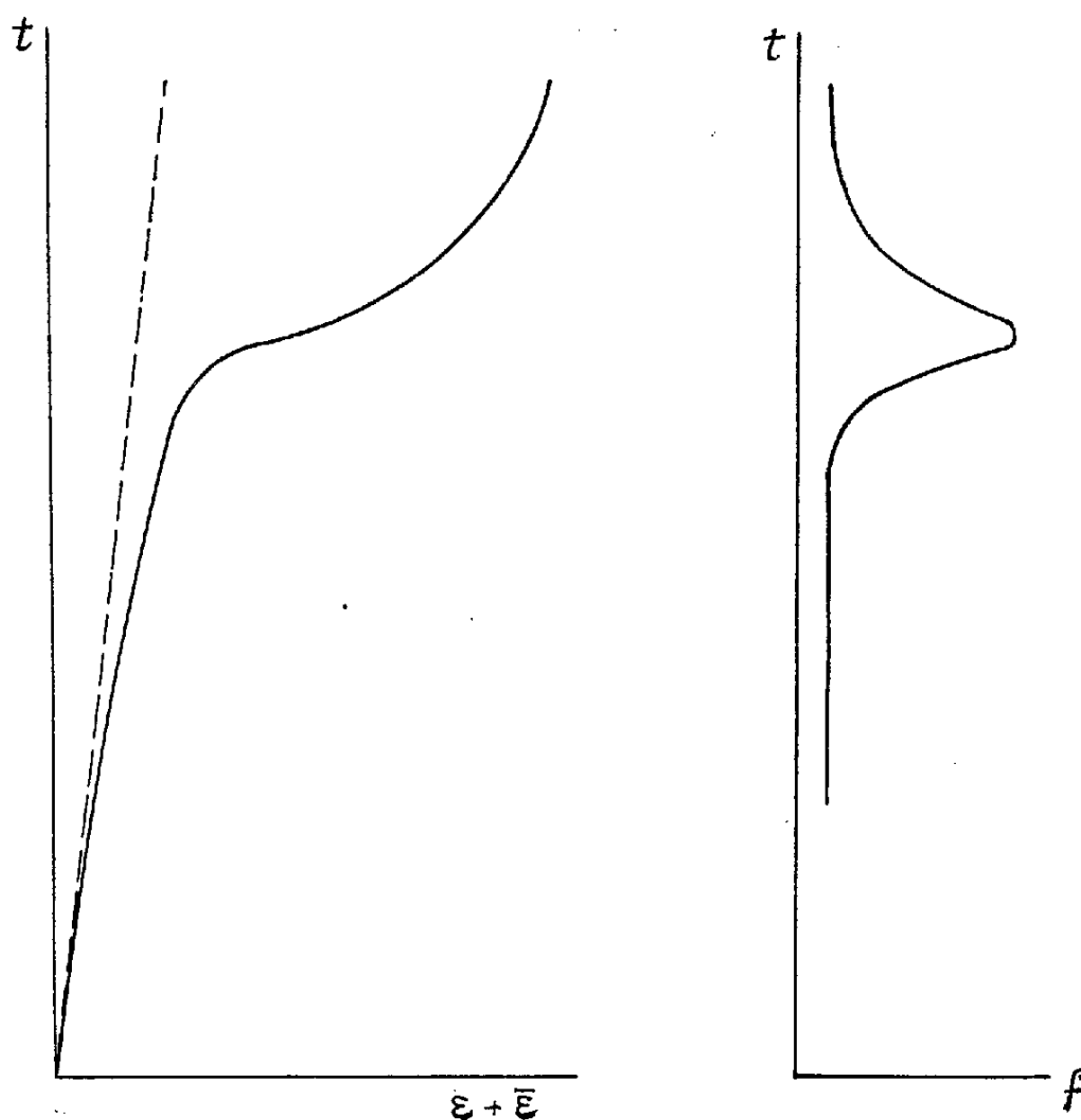
De la formule générale de Volterra sur l'hérédité linéaire ⁽²⁾, écrite sous la forme différentielle

$$d\bar{\varepsilon}(t) = \varepsilon(t) f(t) dt,$$

on déduit, en effet, pour le coefficient d'hérédité, l'expression

$$f(t) = \frac{1}{\varepsilon(t)} \frac{d\bar{\varepsilon}(t)}{dt}$$

produit de deux facteurs dont les grandeurs à chaque instant peuvent être directement déduites du diagramme temps-déformations (à gauche dans la figure).



De ce diagramme on peut donc remonter — soit analytiquement, soit graphiquement — au diagramme qui représente la loi de variation du coefficient d'hérédité en fonction du temps (*à droite* dans la même figure).

Son allure est très significative. Elle dénonce en effet :

1° que la fonction $f(t)$ se maintient pratiquement constante jusqu'à une certaine valeur de la charge que les techniciens appellent volontiers « limite élastique » même alors que des petites déformations plastiques ont déjà fait leur apparition à côté des déformations élastiques;

2° qu'un accroissement plus ou moins brusque de la valeur du coefficient f se vérifie dès qu'on atteint cette valeur limite de la charge au-delà de laquelle ont lieu les grandes déformations plastiques;

3° que ce que les techniciens appellent l'état écroui du matériau est caractérisé par un retour de f à sa valeur initiale.

L'expérience montre que cette valeur de f se maintient pratiquement constante même dans l'éventualité d'un retour des charges à zéro.

Voilà l'interprétation que la théorie de l'hérédité linéaire nous offre du caractère de permanence des déformations plastiques et des changements de propriétés physiques qu'elles déterminent dans les différents matériaux.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(¹) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3670.

(²) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2429.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur la recherche d'axiomes en Mécanique des fluides.*
 Note de M. **GEORGES BOULIGAND.**

Introduction sur un exemple, à des cas plus larges, où un modèle continu et un modèle fini pourraient donner des images qui concordent à ε près.

1. Le terme traditionnel *Mécanique des milieux continus* dissimule des possibilités qui sont à retenir dès l'abord de ce sujet. Elles se présentent quand intervient la *turbulence* : un phénomène aussi notoire doit, semble-t-il, être mis en cause dès qu'on s'applique à proposer des axiomes. Il va s'agir de fluides réels : ou bien pratiquement incompressibles, ou bien pris dans des conditions telles qu'à un instant quelconque, le rapport de la densité en tout point du fluide à la valeur qu'elle y prend à un autre instant reste compris entre deux limites fixes; auquel cas, on peut dire en bref que l'ordre de grandeur de tout volume fluide se conserve. Le fluide présente en outre une aptitude à la *viscosité*, c'est-à-dire à une résistance à un glissement de couches les unes sur les autres, d'autant plus accentuée qu'au passage d'une couche mince à une autre, contiguë, la variation de vitesse tangentielle serait plus marquée. L'extinction plus ou moins complète du mouvement aux parois peut justement contribuer à produire de telles variations. Purement qualitatives, ces remarques importent à notre objet, en vertu de ce principe général :

Dans une axiomatisation qui vise à rationaliser une classe de phénomènes $\varphi_1, \varphi_2, \dots$, les postulats introduits ne pourraient convenir s'ils heurtaient des propriétés qualitatives dûment observées des φ_i .

Dans la présente Note, les considérations de nature particulière n'interviendront qu'à titre comparatif.

2. Malgré tout, faut-il prendre en compte l'état corpusculaire du milieu en mouvement et retenir que les développements ensemblistes proposés recherchent seulement une approximation, justifiée par le fait d'analyser à une échelle adéquate (sans guère dépasser le seuil de précision du micron), du mouvement d'un système qui serait un essaim à l'échelle moléculaire. Certains caractères, réalisés dans la théorie classique, vont donc subsister : l'option qui prétend les maintenir comporte le risque d'un démenti, qu'infligeraient de nouvelles observations assez précises. Il ne va s'agir ici que d'une possibilité, dont l'intérêt épistémologique semble indéniable : elle émerge quand on approfondit, dans l'espace euclidien R^3 , la géométrie des ensembles de points dans des directions qui joueront désormais un rôle essentiel. On s'oriente en supplantant au besoin les transformations ponctuelles continues et biunivoques par d'autres correspondances d'un caractère plus général. Le matériel des notions admises au départ va donc être révisé.

J'introduis, sous l'appellation de *milieu continu* (MC) un milieu dans

lequel un *continu matériel*, le terme *continu* étant pris dans le sens ensembliste (= ensemble fermé, bien enchaîné, en ne retenant d'ailleurs que des systèmes bornés) évolue à ε près de manière à rester un *continu matériel*. On ne sait pas d'avance quels en seront les caractères dimensionnels, s'il s'agira par exemple d'un arc, ou d'une portion de surface, etc. L'intérêt de cette notion est de trouver sa place naturelle dans l'étude des correspondances, opérant d'ensemble à ensemble et conservant les mesures de volume, ou encore les modifiant, mais sans en altérer l'ordre de grandeur. Du point de vue microphysique, il n'y a que des ensembles discrets de particules, mais tel continu peut en donner une approximation à ε près, du fait que la réunion des sphères ouvertes de rayon ε , centrées sur les dites particules, donnerait un *connexe* ⁽¹⁾.

3. Cela posé, un minuscule amas sphéroïde de molécules dont la plus grande corde (ou *diamètre*) a l'ordre de grandeur d'un segment σ et un volume de l'ordre de σ^3 , pourra *se déployer* en un *ensemble* formant, à ε près, ou bien une ligne L, ou bien une surface S, ou bien encore un continu K dépourvu de points intérieurs (en notant ε une fraction de σ qui demeure appréciable bien qu'assez faible). Cela se fera d'autant mieux que sur L, S, K, se produit une variation plus rapide des vitesses. Or une telle circonstance peut demeurer sur le modèle ensembliste du n° 2, celui du milieu (MC) où tout continu matériel le reste à ε près : exiger cela de (MC) c'est, en bref, requérir l'axiome (α). Le phénomène inverse du déploiement n'est d'ailleurs pas exclu. De tels effets rendent possible un désordre notoire, pouvant s'installer autour de continus matériels, à proximité mutuelle au besoin très marquée, au point de s'affirmer dans toute la masse. On obtient alors un *schème de turbulence*, donnant à ε près l'approximation d'un état turbulent, dans la totalité ou dans une partie du fluide.

4. Reste à indiquer la base géométrique (BG) accréditant de tels schèmes. Les transformations amenant de la configuration du fluide à l'instant t à celle de l'instant $t + h$ peuvent être des correspondances ponctuelles, comme en régime laminaire. Mais en cas de turbulence, elles cèdent le pas à des correspondances entre ensembles.

La base (BG) s'obtient, dans le plan, en recourant aux transformations qui conservent les aires (en cas d'incompressibilité) ou sinon leur ordre de grandeur. Prenons par exemple un rectangle (r) et une région (ρ), image continue et biunivoque de (r), obtenue au moyen d'une transformation indifférente pour la suite, mais de manière que (r) et (ρ) aient même surface. Cela posé, intervient le fait qu'une seule équation aux dérivées partielles, égalant à 1 le jacobien, oblige pour achever de déterminer le problème (envisagé d'abord sous les hypothèses classiques de dérivabilité) à user d'une condition annexe. Il faut alors fibrer (r) par les segments (s) parallèles à l'un des côtés, et de même (ρ), par des arcs images des (s), arcs assignés d'avance, en respectant l'équivalence topologique entre (r) et (ρ),

ainsi que les exigences de dérivabilité formulées au départ. On connaît alors la correspondance 1-1 des fibres entre elles et la correspondance point par point entre deux fibres couplées s'obtient chaque fois par une quadrature. Or, revenant à la généralité, vont s'introduire entre les fibres couplées des correspondances où la biunivocité fait place pour tout $\varepsilon > 0$ à l'axiome (α) . Ce nouveau type de transformations fidèles aux aires est pourtant restreint, eu égard aux permutations entre cases d'un damier, avec ruptures de contiguïté, mais l'axiome (α) exclut ce genre de solutions (les unes et les autres pouvant d'ailleurs s'étendre par la propriété groupale). La fibration permet aussi d'aborder la conservation des volumes avec aspects plus diversifiés (ensembles couplés pouvant, en dimension, différer au besoin de 2 unités). Elle permet aussi d'étudier le cas où la condition d'égalité fait place à des inégalités du genre déjà cité ⁽²⁾.

5. Faute de confrontations déjà suffisantes, de telles remarques visent surtout à éclairer l'expérimentateur. La critique pourrait se porter sur l'axiome (α) , car la mutation d'un point en un arc ou en une portion de surface courbe (dont on limiterait respectivement la longueur ou l'aire) pourrait sembler trop restrictive, vu qu'on n'a pas tenu compte de scissions possibles : de plus, le fait d'entendre (α) à ε près évite des incompatibilités topologiques. D'ailleurs, (α) redevient objectif pour qui veut préciser les mouvements de ces gelées, dont une masse sphéroïde, alors même qu'on veut la détacher de solides au contact, maintient avec eux ses connexions par un complexe de filaments. Cette question a été déjà considérée ⁽³⁾.

Il faut de plus reconnaître que le maniement opératoire de modèles finis est impraticable s'il n'est doublé par un modèle approché gardant avec le continu des affinités suffisantes.

6. Enfin, un autre avantage de la recherche axiomatique en mécanique des fluides est de suggérer un élargissement possible de la forme des systèmes différentiels ou plus généraux aptes à représenter, suivant un mode adéquat, des phénomènes bien définis. Ainsi, pour la viscosité, le laplacien, opérateur purement local requis dans les équations de Navier, pourrait céder le pas à un opérateur agissant dans tel voisinage sphérique (VS) de chaque point M, centre de (VS), pour lequel on évalue, en calculant l'accélération $J(M)$, la résultante des actions visqueuses pouvant modifier J d'une manière appréciable.

⁽¹⁾ Nos axiomes n'engageront en somme que des modèles finis, suffisamment approchés, des ensembles impliqués.

⁽²⁾ G. BOULIGAND, *Gazeta de Matematica*, XIV, 56, 1953, p. 1-4. Voir aussi Mémoire à l'impression aux *Annali di Matematica*.

⁽³⁾ S. ZAREMBA, *Mémorial des Sciences mathématiques*, fasc. 82, 1935, p. 1-2.

PHYSIOLOGIE. — *Sur la réaction du système nerveux au bruit, jugée par l'indice chronologique vestibulaire.* Note (*) de MM. **GEORGES MOURIQUAND**, **JEAN-CLAUDE LAFON**, M^{me} **VIOLETTE EDEL** et M^{lle} **RENÉE CHIGHIZOLA**.

Dans le cadre d'une étude des variations de la chronaxie vestibulaire aux agressions, on a constaté que le bruit entraîne une baisse de la chronaxie plus ou moins importante, suivant l'habitué du sujet. La vitesse de récupération est constante et la durée variable suivant l'importance de la baisse après le choc.

Nous avons été amenés au cours d'une étude sur les réactions de l'organisme aux chocs jugés par l'indice chronologique vestibulaire de L. Lapique, à nous intéresser à l'action du bruit sur la chronaxie vestibulaire (G. Bourguignon) (C. V.).

La question du bruit se pose dès qu'il existe un acte humain dans une collectivité et ces dernières années de nombreux exemples de son rôle nocif ont été relatés. En 1955 par Fernand Trémolières et André Besson, par l'étude des méfaits du bruit et de ses répercussions sur l'organisme (¹). Les travaux de Bugard, ont montré l'importance de l'action du bruit sur les systèmes endocrinien et nerveux (²).

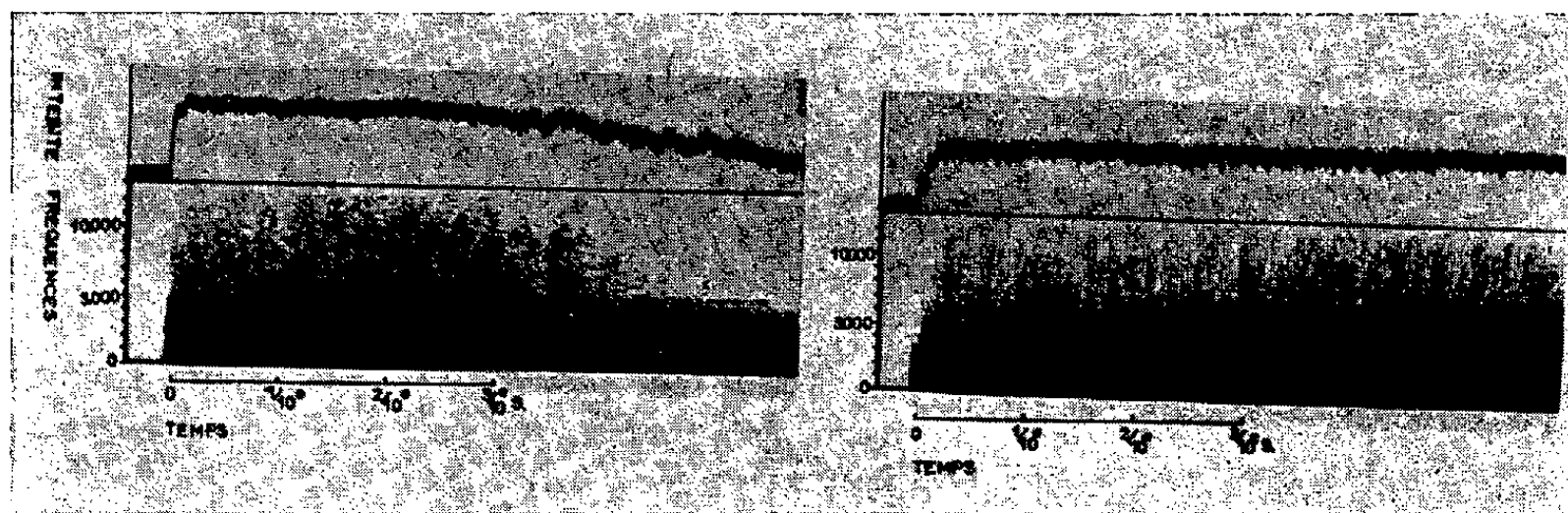


Fig. 1. — Courbes d'intensité et analyses des deux bruits utilisés, dans sa totalité pour le premier, le début du second.

Des travaux antérieurs (³), (⁶) nous ont montré l'extrême sensibilité de la C. V. aux différentes formes d'agression. Nous pouvons distinguer deux formes de variation; d'une part, des changements lents traduisant une adaptation de l'homéostasie à des imprégnations par apport extérieur, d'autre part des changements plus rapides provoqués par des chocs sportifs hypothermiques donnant des phases de récupération plus courtes (⁵). C'est dans ce deuxième ordre d'agression que se situent les premiers résultats de l'action du bruit sur la C. V.

Matériel d'étude. — Nous avons utilisé deux types de bruit (fig. 1) : un bruit bref et intense provoqué par le claquement d'un disque de métal

sur un carrelage. Il a une durée utile (y compris la réverbération) de 0,5 s et un temps de montée inférieur à $1/500^e$ de seconde, son intensité maxima étant de 120 dB environ, mesurée au sonomètre à 30 cm de la source sonore (même distance que l'oreille étudiée). Un enregistrement de bruit d'usine d'une durée de 10 s et de 110 dB d'intensité dans les mêmes conditions que précédemment, le temps de montée est de $1/40^e$ de seconde.

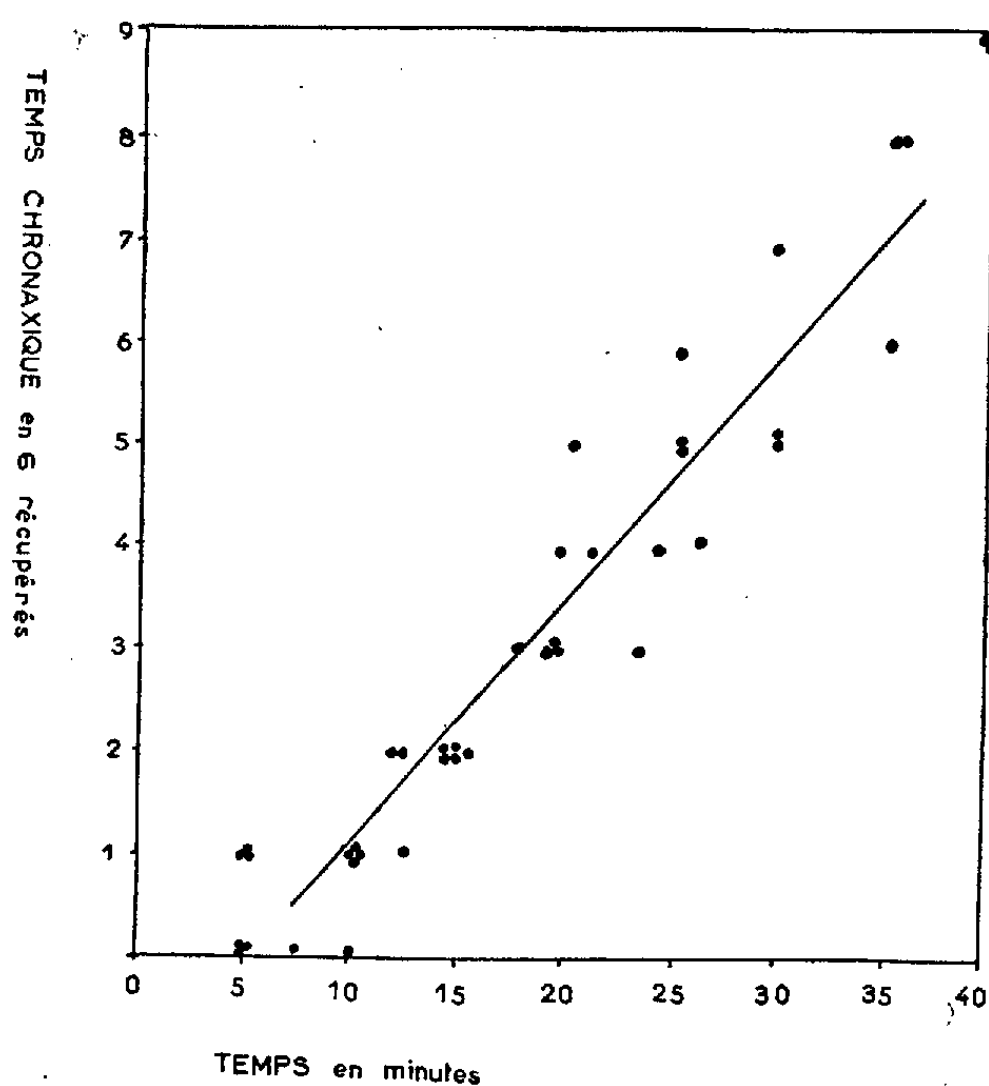


Fig. 2. — Récupération chronaxique à la première exposition au bruit de l'expérience.

La salle d'expérience était réverbérante avec un bruit de fond d'environ 50-55 dB.

Ces bruits ont été appliqués à des individus normaux (10 sujets) et à des pigeons normaux (2 sujets) ou carencés (3 sujets). La mesure de la C. V. a été faite avant l'exposition au bruit survenant inopinément, juste après et dans les minutes suivantes à intervalles variables jusqu'à ce que la C. V. revienne à sa valeur d'avant l'expérience. Alors le sujet a été réexposé à un nouveau bruit inopiné et le temps de remontée a été de nouveau mesuré. Certains sujets ont subi ensuite une troisième exposition au bruit.

Résultats. — Nous nous sommes attachés, dans la lecture des résultats, à deux phénomènes : d'une part, l'importance de la chute de la C. V., d'autre part le temps de récupération du point de chute à la valeur primitive.

1° La baisse de la C. V. est variable. Elle ne dépend pas de la forme du bruit employé; le bruit bref aussi bien que l'enregistrement d'usine donnent des réponses semblables. Par contre, nous avons constaté une irrégularité dans l'importance de la baisse chronaxique suivant les indi-

vidus. En général on note une chute de 7 à 10 σ ; cependant un contre-maître d'un Centre de vérification de moteurs Diesel pour autorails a présenté une chute de 2 σ et le bruiteur de nos expériences une absence complète de variation après une exposition inopinée au bruit. Il semble donc exister une accoutumance et une non-réactivité au bruit.

A la deuxième exposition au bruit, chez presque tous les sujets, la baisse chronaxique a été moindre qu'à la première, et chez tous les sujets, moins marquée à la troisième (de 1 à 4 σ). Ce phénomène nous paraît correspondre à celui remarqué par Dodge, étudié par Jouvét en électrophysiologie : il existe une habitude au bruit indépendante de l'organe acoustique périphérique ⁽²⁾, ⁽³⁾.

Chez le Pigeon, il faut un plus grand nombre de répétitions pour obtenir cette habitude.

2° Le temps de récupération est variable et peut atteindre 1 h. Il est proportionnel à l'importance de la chute. Si l'on porte sur un graphique en abscisse le temps, en ordonnée l'importance de la récupération, on remarque que les résultats s'inscrivent sensiblement sur une droite; il faut entre 4 et 5 mm/ σ à récupérer (soit pour 10 σ , 40 à 50 mn) (fig. 2) quels que soient l'importance de la baisse et le chiffre de départ, pour la première exposition au bruit.

En particulier, les pigeons intoxiqués ou carencés présentent une vitesse de récupération identique à celle du pigeon normal.

Conclusions. — Ces premières expériences de l'action du bruit sur la C. V. montrent que l'organisme réagit différemment suivant qu'il est habitué ou non à subir des bruits inopinés. Les individus qui ont présenté une baisse faible ou nulle ne sont pas gênés par les bruits dans la vie courante. La mesure lors de l'exposition successive dénote les possibilités d'habitude au bruit du sujet.

La longueur relative de la récupération laisse à penser que la tendance à l'homéostasie après choc est, dans ce cas, un phénomène neuro-humoral, la récupération habituelle en neuro-physiologie étant beaucoup plus rapide.

Cette étude que nous poursuivons s'inscrit dans le cadre de nos recherches sur la C. V. et apporte des renseignements intéressants la pathologie du bruit. Nous pensons qu'elle présente un intérêt certain dans la mesure de la réactivité des organismes à l'agression par le bruit; elle vient en tous cas confirmer les résultats des travaux ⁽⁴⁾, ⁽⁷⁾ dénonçant le rôle primordial de l'atteinte neuro-humorale dans la pathologie du bruit.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) P. BUGARD, *Presse médicale*, 63, n° 24, 1955, p. 493.

(2) R. DODGE, *J. exp. Psych.*, 6, 1923, p. 1.

(3) M. JOUVET et F. MICHEL, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 489.

(4) G. MOURIQUAND, *Presse médicale*, 61, n° 78, 1953, p. 1593.

(5) G. MOURIQUAND, V. EDEL et R. CHIGHIZOLA, *Presse médicale*, 63, n° 59, 1955, p. 1193.

(6) G. MOURIQUAND, V. EDEL et R. CHIGHIZOLA, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1272.

(7) F. TRÉMOIÈRES et A. BESSON, *Bull. Acad. Méd.*, 119, nos 1-2, 1955, p. 12.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Sur les extensions successives.*

Note (*) de M. WEISHU SHIH, transmise par M. René Garnier.

Soit \mathfrak{G} une catégorie abélienne ⁽²⁾; on appelle extension successive d'une suite d'objets de \mathfrak{G} ; $A_0, A_1, \dots, A_m, \dots$ la donnée d'une suite de suites exactes à trois termes de la forme

$$0 \rightarrow A_0 \rightarrow X_1 \rightarrow A_1 \rightarrow 0, \quad 0 \rightarrow X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow A_2 \rightarrow 0, \quad \dots, \quad 0 \rightarrow X_{m-1} \rightarrow X_m \rightarrow A_m \rightarrow 0, \quad \dots$$

On introduit une relation d'équivalence dans la classe des extensions successives des $\{A_m\}$, et l'on désigne par $E(\{A_m\})$ l'ensemble quotient ainsi obtenu; alors on a l'application canonique

$$E(\{A_m\}) \rightarrow \prod_{m=0}^{\infty} E(A_{m+1}, A_m) \cong \prod_{m=0}^{\infty} \text{Ext}^1(A_{m+1}, A_m).$$

Exemple. — Étant donné un module filtré K , alors la filtration détermine une extension successive du module gradué associé ⁽¹⁾. Dans le cas particulier des groupes d'homologie d'un espace fibré E , la connaissance de la suite spectrale et de cette extension successive détermine le groupe $H(E)$, à un isomorphisme près.

Cet exemple montre l'intérêt d'une détermination directe de $E(\{A_m\})$ au moyen des A_m . Dans cet exposé on se bornera au cas des groupes abéliens, qui forme une généralisation de la cohomologie $\text{Ext}(A_1, A_0)$ de A_1 à coefficient dans A_0 ; la méthode s'applique au cas des modules. Posons

$$C^1 = \prod_{j < i} \text{Hom}(A_i, A_j); \quad C^2 = \prod_{j < i} \text{Hom}_*(A_i^2, A_j); \quad C^3 = \prod_{j < i} \text{Hom}(A_i^3, A_j)$$

où $\alpha_{ij} \in \text{Hom}_*(A_i^2, A_j)$ si et seulement si $\alpha_{ij}(x, y) = \alpha_{ij}(y, x)$, $\alpha_{ij}(0, 0) = 0$.

Les C^i sont les ensembles de cochaînes généralisées et l'on va définir un cobord $d : C^2 \rightarrow C^3$ qui sera le produit $\prod_{j < i} d_{ij}$ des applications

$$d_{ij} : \text{Hom}_*(A_i^2, A_j) \rightarrow \text{Hom}(A_i^3, A_j).$$

La définition des d_{ij} se fait par récurrence : d_{10} n'est autre que le cobord classique

$$d_{10}(\alpha_{10})(x, y, z) = \alpha_{10}(x, y) + \alpha_{10}(x + y, z) - \alpha_{10}(y, z) - \alpha_{10}(y + z, x),$$

et l'on définit une application auxiliaire

$$\varphi' = \varphi'_0 : \text{Hom}_*(A_1^2, A_0) \rightarrow \text{Hom}(A_1^2, A_0), \quad \text{qui est l'injection.}$$

Supposons qu'on ait déjà construit les d_{ij} pour $0 \leq j < i \leq m-1$ ainsi que l'application auxiliaire

$$\varphi^{m-1} = \prod_{0 \leq j \leq m-1} \varphi_j^{m-1} : \prod_{0 \leq j < i \leq m-1} \text{Hom}_*(A_i^2, A_j) \rightarrow \prod_{0 \leq j < m-1} \text{Hom}\left(\prod_{j < i \leq m-1} A_i^2, A_j\right);$$

alors on définit les d_{mj_0} pour $0 \leq j_0 \leq m-1$ de la façon suivante :

$$\begin{aligned} d_{mj_0}(\alpha_{mj_0})(x, y, z) \\ = \alpha_{mj_0}(x, y) + \alpha_{mj_0}(x+y, z) + \varphi_{j_0}^{m-1} \left(\prod_{j < i \leq m-1} (\alpha_{mi}(x, y), \alpha_{mi}(x+y, z)) \right) \\ - \alpha_{mj_0}(y, z) - \alpha_{mj_0}(y+z, x) - \varphi_{j_0}^{m-1} \left(\prod_{j < i \leq m-1} (\alpha_{mi}(y, z), \alpha_{mi}(y+z, x)) \right) \end{aligned}$$

et l'application auxiliaire $\varphi^m = \prod_{0 \leq j < m} \varphi_j^m$ par

$$\begin{aligned} \varphi_{j_0}^m((\alpha_{ij})_{0 \leq i < j \leq m}) \left(\prod_{j_0 < i \leq m} (x_i, y_i) \right) \\ = \alpha_{mj_0}(x_m, y_m) + \varphi_{j_0}^{m-1} \left(\prod_{j_0 < i \leq m-1} (x_i, y_i) \right) \\ + \varphi_{j_0}^{m-1} \left(\prod_{j_0 < i \leq m-1} \left[x_i + y_i + \varphi_i^{m-1} \left(\prod_{i < k \leq m-1} (x_k, y_k) \right); \alpha_{mi}(x_m, y_m) \right] \right), \end{aligned}$$

où $\varphi_{j_0}^{m-1} = 0$ et $\varphi_j^{m-1} = \varphi_j^{m-1}((\alpha_{ij})_{0 \leq j < i \leq m-1})$ pour simplifier.

Ainsi les d_{ij} sont tous bien définis et donc aussi le d . On désigne par Z l'ensemble des cocycles.

On va définir une relation d'équivalence dans Z qui généralise la relation d'homologie dans le cas $m=1$. D'abord définissons une application

$$\delta : C^1 \times C^2 \times C^2 \rightarrow C^2$$

qui sera le produit des applications $\prod_{j < i} \delta_{ij}$:

$$\delta_{ij} : \text{Hom}(A_i, A_j) \times \text{Hom}_*(A_i^2, A_j) \times \text{Hom}_*(A_i^2, A_j) \rightarrow \text{Hom}_*(A_i^2, A_j),$$

les δ_{ij} se définissent par récurrence :

$$\delta_{10}(f_{10}, \alpha_{10}, \beta_{10})(x, y) = \alpha_{10}(x, y) - \beta_{10}(x, y) + f_{10}(x+y) - f_{10}(x) - f_{10}(y)$$

qui est la relation d'homologie classique, et une application auxiliaire

$$\psi' = \psi'_0 : \text{Hom}(A_1, A_0) \times \text{Hom}_*(A_1^2, A_0) \times \text{Hom}_*(A_1^2, A_0) \rightarrow \text{Hom}(A_1, A_0)$$

qui est la projection canonique sur le premier facteur.

Supposons les δ_{ij} déjà définis pour $0 \leq j < i \leq m-1$ et aussi l'appli-

cation auxiliaire $\psi^{m-1} = \prod_{0 \leq j < m-1} \psi_j^{m-1}$,

$$\prod_{0 \leq j < i \leq m-1} \text{Hom}(A_i, A_j) \times \text{Hom}_*(A_i^2, A_j) \times \text{Hom}_*(A_i^2, A_j) \rightarrow \prod_{0 \leq j < m-1} \text{Hom}\left(\prod_{j < i \leq m-1} A_i, A_j\right),$$

alors les δ_{mj_0} pour $0 \leq j_0 \leq m-1$ seront définis par

$$\begin{aligned} & \delta_{mj_0}(f_{mj_0}, \alpha_{mj_0}, \beta_{mj_0})(x, y) \\ &= \alpha_{mj_0}(x, y) + f_{mj_0}x + y - f_{mj_0}(x) - f_{mj_0}(y) + \psi_{j_0}^{m-1} \left(\prod_{j_0 < i \leq m-1} \alpha_{mi}(x, y) \right) \\ &+ \varphi_{j_0}^{m-1} \left(\prod_{j_0 < i \leq m-1} \left[\alpha_{mi}(x, y) + \psi_i^{m-1} \left(\prod_{i < k \leq m-1} \alpha_{mk}(x, y) \right), f_{mi}(x+y) \right] \right) \\ &- \varphi_{j_0}^m \left(\prod_{j_0 < i \leq m} (f_{mi}(x), f_{mi}(y)) \right). \end{aligned}$$

et l'application auxiliaire $\psi^m = \prod_{0 \leq j < m} \psi_j^m$ par

$$\begin{aligned} & \psi_{j_0}^m((f_{ij}, \alpha_{ij}, \beta_{ij})_{0 \leq j < i \leq m}) \left(\prod_{j_0 < i \leq m} x_i \right) \\ &= f_{mj_0}(x_m) + \psi_{j_0}^{m-1} \left(\prod_{j_0 < i \leq m-1} x_i \right) + \varphi_{j_0}^{m-1} \left(\prod_{j_0 < i \leq m-1} \left[x_i + \psi_i^{m-1} \left(\prod_{i < k \leq m-1} x_k \right), f_{mi}(x_m) \right] \right), \end{aligned}$$

où $\varphi_{m-1}^{m-1} = \psi_{m-1}^{m-1} = 0$; et $\varphi_{j_0}^{m-1} = \varphi_{j_0}^{m-1}((\beta_{ij})_{0 \leq j < i \leq m-1})$; $f_{mm} = 1$ de plus $\psi_{j_0}^{m-1} = \psi_{j_0}^{m-1}((f_{ij}, \alpha_{ij}, \beta_{ij})_{0 \leq j < i \leq m-1})$ pour $j_0 \leq m-2$.

Ainsi les δ_{ij} sont tous définis, donc aussi le δ . Maintenant, soit B l'image de $\delta^{-1}(0)$ par la projection canonique de $C^1 \times C^2 \times C^2$ sur $C^2 \times C^2$ qui définit donc une relation dans C^2 . On peut démontrer que cette relation induit une relation d'équivalence sur Z, et l'on définit la cohomologie de la suite $A_0, A_1, \dots, A_m, \dots$ par $\text{Ext}(\{A_i\}) = Z/B$. On en déduit la généralisation d'un théorème classique ⁽¹⁾ :

THÉORÈME. — *Il existe une bijection canonique*

$$E(\{A_m\}) \approx \text{Ext}(\{A_m\}).$$

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) H. CARTAN et S. EILENBERG, *Homological Algebra*, Princeton University Press, 1956, p. 290.

(2) A. GROTHENDIECK, *Tokoku Math. J.*, 9, nos 2-3, 1957.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques extensions de la théorie des moments bornés.* Note (*) de M. SERGE VASILACH, présentée par M. Jacques Hadamard.

En utilisant l'extension d'un théorème de Phragmen, qui fait l'objet de nos Notes antérieures ⁽¹⁾, ⁽²⁾, on expose ci-après deux théorèmes concernant l'extension de la théorie des moments bornés aux fonctions à valeurs dans \bar{R} ou dans un espace de Banach sur R et intégrables pour la mesure de Lebesgue sur un pavé Γ_n de R_+^n , $n \geq 1$.

Notations. — 1° Γ_n = pavé de R_+^n , $n \geq 1$, formé de n intervalles d'origine 0 et d'extrémités X_k ($k = 1, 2, \dots, n$), les X_k étant finis; 2° $x = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ = point de R_+^n , $\xi = \{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n\}$ = point de Γ_n ; 3° $(\beta_{\nu_k}^k)_{\nu_k \in N^*}$ ($k = 1, 2, \dots, n$), sont n suites de nombres positifs tels que

$$(1) \quad \beta_{\nu_{k+1}}^k - \beta_{\nu_k}^k > 0 \quad \text{et} \quad \sum_{\nu_k=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_{\nu_k}^k} = +\infty \quad \text{pour } k = 1, 2, \dots, n;$$

4° $(\alpha_{\nu_k}^k)_{\nu_k \in N^*}$ ($k = 1, 2, \dots, n$) sont n suites définies par les produits convergents [voir Mikusinski ⁽³⁾]

$$(2) \quad \alpha_{\nu_k}^k = \frac{1}{e} \prod_{j=0}^{\infty} \frac{\beta_{j/k}^k}{|\beta_{j/k}^k - \beta_{\nu_k}^k|} \exp\left(-\frac{\beta_{\nu_k}^k}{\beta_{j/k}^k}\right) \quad (1).$$

Nous avons montré dans ⁽²⁾ qu'on a

$$(3) \quad \prod_{k=1}^n \left(\lim_{x \rightarrow \infty} \sum_{\nu_k=1}^{\infty} (-1)^{\nu_k-1} \alpha_{\nu_k}^k \exp(\beta_{\nu_k}^k x_k u_k) \right) \times \int_{\Gamma_n} \exp(-\beta_v x \xi) f(\xi) d\mu(\xi) = \int_0^u f(\xi) d\mu(\xi)$$

quelle que soit $f \in \mathcal{L}_F^1(\Gamma_n, \mu)$ avec F , espace de Banach; μ , mesure positive sur R_+^n , $n \geq 1$,

$$\lim_{x \rightarrow \infty} (.) \Leftrightarrow \lim_{\substack{x_1 \rightarrow \infty \\ x_2 \rightarrow \infty \\ \dots \\ x_n \rightarrow \infty}} (.) \quad \beta_v x \xi = \sum_{k=1}^n \beta_{\nu_k}^k x_k \xi_k; \quad \int_0^u = \int_0^{u_1} \int_0^{u_2} \dots \int_0^{u_n}.$$

La formule (3) représente l'extension du théorème de Phragmen aux fonctions définies dans Γ_n , à valeurs dans \bar{R} ou dans un espace de Banach F sur R et intégrables pour la mesure positive μ dans Γ_n .

Nous désignons par $|z|$ la norme de tout élément $z \in F$. Cela posé, on a

THÉORÈME I. — Soient $(\beta_{\nu_k}^k)_{\nu_k \in N^*}$ ($k = 1, 2, \dots, n$), n suites vérifiant les conditions (1); soient $(\gamma_{\mu_k}^k)_{\mu_k \in N^*}$ ($k = 1, 2, \dots, n$), n suites croissantes telles que $\lim_{\mu_k \rightarrow \infty} \gamma_{\mu_k}^k = +\infty$ ($k = 1, 2, \dots, n$); soit f une fonction à valeurs dans \bar{R}

ou dans un espace de Banach F sur R et intégrable pour la mesure de Lebesgue sur Γ_n ; s'il existe un nombre $M \geq 0$ tel que

$$(4) \quad \left| \int_{\Gamma_n} \exp \left(\sum_{k=1}^n \gamma_{u_k}^k \beta_{v_k}^k \xi_k \right) f(\xi) d\xi \right| < M \prod_{k=1}^n \exp (\gamma_{u_k}^k \beta_{v_k}^k (X_k - a_k))$$

où $0 < a_k < X_k$ ($k = 1, 2, \dots, n$) et $d\xi = d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n$, alors on a $f = 0$ p. p. dans $\prod_{k=1}^n]X_k - a_k, X_k[$.

Démonstration. — Pour toute fonction g à valeurs dans \bar{R} ou dans un espace de Banach F sur R , intégrable pour la mesure de Lebesgue sur Γ_n , on peut encore écrire la relation (3) sous la forme

$$(5) \quad \prod_{k=1}^n \left(\lim_{\gamma_{u_k}^k \rightarrow \infty} \sum_{v_k=1}^{\infty} (-1)^{v_k-1} \alpha_{v_k}^k \exp (-\beta_{v_k}^k \gamma_{u_k}^k (X_k - u_k)) \right) \\ \times \int_{\Gamma_n} \exp \left(\sum_{k=1}^n \beta_{v_k}^k \gamma_{u_k}^k (X_k - a_k) \right) g(\xi) d\xi = \int_0^u g(\xi) d\xi.$$

En prenant

$$(6) \quad g(\xi) = f(X - \xi) \quad \text{dans le second membre de (5),}$$

il vient

$$(7) \quad \int_0^u g(\xi) d\xi = \prod_{k=1}^n \left(\lim_{\gamma_{u_k}^k \rightarrow \infty} \sum_{v_k=1}^{\infty} (-1)^{v_k-1} \alpha_{v_k}^k \exp (-\beta_{v_k}^k \gamma_{u_k}^k (X_k - u_k)) \right) \\ \times \int_{\Gamma_n} \exp \left(\sum_{k=1}^n \beta_{v_k}^k \gamma_{u_k}^k (X_k - \xi_k) \right) f(X - \xi) d\xi,$$

ce qui, en tenant compte de la condition (4), nous donne

$$(8) \quad \left| \int_0^u g(\xi) d\xi \right| \leq M \prod_{k=1}^n \left(\lim_{\gamma_{u_k}^k \rightarrow \infty} \sum_{v_k=1}^{\infty} \alpha_{v_k}^k \exp (\gamma_{u_k}^k (u_k - a_k)) \right).$$

Mais $\lim_{\gamma_{u_k}^k \rightarrow \infty} \exp (\gamma_{u_k}^k (u_k - a_k)) = 0$ pour $0 < a_k < u_k$ ($k = 1, 2, \dots, n$);

donc $\int_0^u g(\xi) d\xi = 0$ pour $0 < u_k < a_k$ ($k = 1, 2, \dots, n$) et, par

conséquent, $g(u) = 0$ p. p. dans $\prod_{k=1}^n]0, a_k[$.

D'autre part,

$$\{g(u) = f(X - u)\} \Rightarrow \left\{ f(X - u) = 0 \text{ p. p. dans } \prod_{k=1}^n]0, a_k[\right\} \\ \Rightarrow \left\{ f(u) = 0 \text{ p. p. dans } \prod_{k=1}^n]X_k - a_k, X_k[\right\}.$$

C. Q. F. D.

THÉORÈME II. — Soit f une fonction à valeurs dans \bar{R} ou dans un espace de Banach F sur R et intégrable pour la mesure de Lebesgue sur Γ_n ; s'il existe un nombre $M \geq 0$ tel que

$$(9) \quad \left| \int_{\Gamma_n} \exp \left(\sum_{k=1}^n p_k \xi_k \right) f(\xi) d\xi \right| < M \prod_{k=1}^n \exp(p_k(X_k - a_k))$$

pour $p_k = \{0, 1, 2, \dots\}$, $0 < a_k < X_k$ ($k = 1, 2, \dots, n$), alors on a $f = 0$ p. p. dans $\prod_{k=1}^n]X_k - a_k, X_k[$.

En effet, le théorème I est vrai en particulier lorsque $(\beta_{\nu_k}^k)_{\nu_k \in N^*}$ sont n suites de nombres naturels vérifiant les conditions (1) et $(\gamma_{\mu_k}^k)_{\mu_k \in N^*}$ sont n suites croissantes de nombres naturels tels que $\lim_{\mu_k \rightarrow \infty} \gamma_{\mu_k}^k = +\infty$ ($k = 1, 2, \dots, n$).

Dans ces conditions les produits $\beta_{\nu_k}^k \gamma_{\mu_k}^k$ sont eux-mêmes des nombres naturels, par conséquent le théorème I est un cas particulier du théorème II, donc (8) \Rightarrow (9).

C. Q. F. D.

Remarque 1. — Si dans les théorèmes I et II ci-dessus f est une fonction continue dans Γ_n , on a $f \equiv 0$ dans $\prod_{k=1}^n [X_k - a_k, X_k]$.

Remarque 2. — Pour $a_k = X_k$ ($k = 1, 2, \dots, n$), le second membre de (4) [resp. de (9)] se réduit à M , et dans ces conditions $f = 0$ p. p. dans $\prod_{k=1}^n]0, X_k[$ ou, si f est continue, $f \equiv 0$ dans $\prod_{k=1}^n [0, X_k]$.

(*) Séance du 29 juin 1959.

(¹) S. VASILACH, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1468.

(²) S. VASILACH, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 678.

(³) J. G. MIKUSINSKI, *Studia Math.*, 12, 1951, p. 181-190.

(⁴) Le symbole Π' signifie qu'on doit supprimer dans le produit le facteur correspondant à $j_k = \nu_k$.

CALCUL DES PROBABILITÉS ET ÉCONOMIQUE. — *Variables et processus stochastiques de Pareto-Lévy, et la répartition des revenus.* Note (*) de M. BENOÎT MANDELBROT, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. LES VARIABLES DE PARETO-LÉVY. — Nous avons ⁽¹⁾ proposé de représenter la répartition des revenus (ou de certaines catégories de revenus) par une *loi de probabilité stable de Paul Lévy, totalement asymétrique, et de valeur moyenne finie*, c'est-à-dire d'indice α tel que $1 < \alpha < 2$. Dans le contexte de ce problème, cette loi sera désignée comme « *loi de Pareto-Lévy* » (PL).

2. FORME DE LA DENSITÉ DE PROBABILITÉ DE PARETO-LÉVY. — La densité $p(u)$ de cette loi est définie par la formule [voir ⁽²⁾]

$$\log \varphi(z) = -iMz - c|z|^\alpha \left\{ 1 - \frac{iz}{|z|} \operatorname{tg} \frac{\alpha\pi}{2} \right\} \quad \left[\text{où } \varphi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(izu) p(u) du \right].$$

Au voisinage de la valeur moyenne (M) la forme de $p(u)$ doit être obtenue par calcul numérique; on trouve que $p(u)$ a une assez forte asymétrie (et ressemble à la distribution log-normale). Pour $u \rightarrow -\infty$, $p(u)$ décroît très rapidement. Pour $u \rightarrow \infty$, Lévy a démontré que

$$p(u) \sim ck(\alpha) u^{-(\alpha+1)}.$$

Pour α près de $3/2$, on trouve que ce comportement commence déjà à s'appliquer pour des valeurs très petites de u (en prenant l'origine de u telle que $M = 0$). En d'autres termes, $p(u)$ *satisfait rapidement à une forme faible de la loi des revenus de V. Pareto* (d'où notre terminologie.)

Ainsi, la distribution de PL paraît une bonne première approximation dans tout le domaine de variation de u . Toutefois, les cas où le revenu suivrait une loi faible de Pareto, avec $\alpha > 2$, exigent une autre théorie.

3. MOTIVATIONS DU CHOIX DE LA LOI DE PL. — Les lois stables sont telles que, si $X' = a'U + b'$ et $X'' = a''U + b''$, la somme OK. $X' + X''$ est aussi de la forme $aU + b$ (où a et b sont des fonctions de a' , a'' , b' et b''). Or, une des propriétés les plus surprenantes de la répartition des revenus est précisément son « insensibilité », relativement à la définition exacte du « revenu » : la même loi paraît s'appliquer au revenu tout entier, ainsi qu'à ses diverses composantes, prises séparément. Prise à la lettre, cette propriété n'est concevable que si les parties et le tout suivent une loi stable. D'autres observations excluent la loi de Gauss (qui est stable), et de plus exigent que $E(U) < \infty$ et que $p(-u)$ décroisse très vite quand $u \rightarrow \infty$.

Deuxième motivation. — Les variables stables sont les seules limites possibles de sommes normées $A(n) \sum_{i=1}^n U_i - B(n)$, de n variables U_i indépen-

dantes et identiques (à l'échelle et l'origine près). Ceci évoque les multiples tentatives pour expliquer la répartition des revenus, en postulant que celui-ci « résulte » d'un grand nombre de « composantes » : on espère pouvoir appliquer quelque théorème limite des probabilités, pour pouvoir conclure quant à la forme de la « résultante », sans savoir beaucoup des « composantes ». Toutefois, la seule limite de sommes à laquelle on songe en général est la loi de Gauss; comme celle-ci est très mauvaise pour représenter le revenu U , on a cherché à l'utiliser pour représenter $\log U$ (c'est-à-dire qu'on suppose que les « composantes » en question sont multiplicatives); malheureusement, la loi « log-normale » est très mauvaise pour u grand (ou u négatif!). Nous venons de faire remarquer que les lois stables non gaussiennes permettent de préserver l'argument d'additivité, sans changer l'échelle des revenus. D'autres observations exigent encore que $E(U) < \infty$ et que $p(-u)$ décroisse très vite pour $u \rightarrow \infty$.

4. PROPRIÉTÉS DE LA LOI DE PL. — Lévy a montré combien les lois stables non gaussiennes diffèrent de la loi de Gauss; on peut voir que ces propriétés sont parfaitement adaptées à la réalité économique. Citons le fait que si U est la somme de N variables de PL, U_i , identiques en loi, il est probable que la valeur u de U provient en partie substantielle du plus grand des u_i ; si u est très grand, il différera peu du plus grand des u_i .

De même, si $U = U' + U''$ (où U' , U'' et U sont stables, non gaussiennes) et si u est très grand, il est très probable que u' ou u'' est négligeable devant u (mais on ne sait pas *a priori* laquelle est négligeable).

5. LES PROCESSUS STOCHASTIQUES DE PL. — Le processus $U(t)$ sera dit de PL, si toute loi de distribution de $U(t_1), U(t_2), \dots, U(t_n)$ est une loi stable à n dimensions, avec $1 < \alpha < 2$, la distribution de $U(t)$ étant une loi de PL à une dimension. Pour cela, la fonction $\Phi(S)$ de la page 214 de (2) ne doit varier que dans l'hyperquadrant où $u_i \geq 0$, pour tout i . Si cette fonction se réduit à un nombre fini J de sauts Φ_j de directions \bar{V}_j , le vecteur \bar{U} de coordonnées $U(t_i)$ sera la somme de J vecteurs \bar{W}_j , où \bar{W}_j est porté par la direction \bar{V}_j et où la longueur de \bar{W}_j est donnée par une variable de PL, indépendante des longueurs des autres \bar{W}_j , et ayant un coefficient c égal à Φ_j .

La motivation pour ces distributions stables à n dimensions peut être encore basée soit sur le critère d'invariance, soit sur le critère d'addition de processus évoluant indépendamment les uns des autres.

6. LES SUITES DE PL MARKOVIENNES; CAS DES GRANDES VALEURS DE u . — Si une suite de PL (processus à temps discret) est markovienne, elle est déterminée par une seule variable bidimensionnelle $\{U(t), U(t+1)\}$.

S'il n'y a que deux directions \bar{V}_j , dont l'une est le long de l'axe des $U(t+1)$, on obtient une généralisation du mouvement brownien de Ornstein-Uhlenbeck, déjà considérée par J. L. Doob.

Si les directions \bar{V}_j sont toutes distinctes des axes, on peut montrer

que, dans la zone où $u(t)$ reste grand, $\log U(t)$ effectue une « promenade au hasard », c'est-à-dire que $U(t+1) - u(t)$ est une variable aléatoire indépendante de $u(t)$. Si $U(t)$ est un revenu annuel, c'est là une propriété qui a été postulée par Champernowne, sous cette forme, dans son modèle de la loi de Pareto ⁽³⁾. Dans le présent modèle, ce comportement multiplicatif de U se déduit d'hypothèses beaucoup moins fortes.

7. COMPORTEMENT DES SUITES DE PL, MARKOVIENNES, POUR u VOISIN DE M . — Connaissant $u(t)$, on construira $U(t+1)$ de la façon suivante.

On écrira $u(t)$ comme $u(t) = \sum_{j=1}^J u_j(t)$, où les variables $U_j(t)$ sont indépendantes [en dehors du fait que $u(t)$ est fixé!], et sont des variables de PL de coefficients c égaux respectivement à $\Phi_j(\cos \theta_j)^2$ [où θ_j est l'angle de \bar{V}_j avec l'axe des $U(t)$]. On formera ensuite $U(t+1)$ comme $\sum_{j=1}^J (\operatorname{tg} \theta_j) u_j(t)$.

La division en $u_j(t)$ doit être effectuée de nouveau chaque année. Cette construction peut être interprétée aisément en termes économiques.

8. SUITES FORMÉES PAR LE PROCÉDÉ DES MOYENNES MOBILES. — Une autre catégorie importante de suites de PL s'obtient en formant, au moyen d'une suite auxiliaire de variables $R(t)$ indépendantes, l'expression $U(t) = \sum_{T=0}^{\infty} K(T)R(t-T)$, où le noyau $K(T)$ est tel que $U(t)$ converge.

La construction du § 7 reste valable, mais les $u_j(t+1)$ dépendent fortement des $u_j(t)$.

9. CONCLUSION. — Les variables et les processus de PL sont de manipulation aisée (quoiqu'ils paraissent très « étranges » à l'intuition habituelle, qui est conditionnée par les variables et processus gaussiens). Ils fournissent donc (au minimum) un premier stade commode d'une suite d'approximations à une théorie réaliste de la répartition des revenus.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) Cette suggestion a été présentée dans nos rapports d'activité au C.N.R.S., depuis 1955. Voir aussi des remarques contenues dans notre article du recueil *Information Theory*, Londres (Butterworth éd.), 1956 et dans notre article de la revue *Psychologie Française*, 4, 1958, p. 237. La première forme développée de notre théorie a paru dans deux rapports ronéotypés (janvier 1956 et novembre 1957) et a été présentée au printemps 1958 au Séminaire de Recherche opérationnelle (M. G. Th. Guilbaud) à l'Institut Henri Poincaré. Pour plus de détails, voir notre article à paraître dans la *Revue Internationale d'Économie* (janvier 1960) et notre livre en préparation sur les *Modèles macrostatistiques*.

(2) P. LÉVY, *Addition des variables aléatoires*, Paris, 1937.

(3) G. CHAMPERNOWNE, *Economic Journal*, 63, 1953, p. 318.

THÉORIE DE LA PLASTICITÉ. — *Sur l'effet de Bauschinger.*

Note de M. NICOLAE CRISTESCU, transmise par M. Henri Villat.

On propose un schéma théorique pour les matériaux écrouissables, en tenant compte de l'effet Bauschinger. On suppose qu'entre les paramètres qui caractérisent l'écrouissage et ceux qui caractérisent l'effet de Bauschinger, existe une certaine relation qu'on peut déterminer expérimentalement.

Le schéma qu'on propose suppose que le matériel est au commencement isotrope, écrouissable et possède l'effet de Bauschinger sans posséder en même temps l'effet transversal. On distinguera deux cas : le cas des surfaces de charge (yield surface) avec singularités (linéaires par portions) et le cas des surfaces qui sont au début régulières. Pour donner un exemple, dans le premier cas on considérera la condition de Tresca, et dans le second cas la condition de Mises. Ces deux conditions seront représentées dans le plan octaédrique où sera faite la discussion.

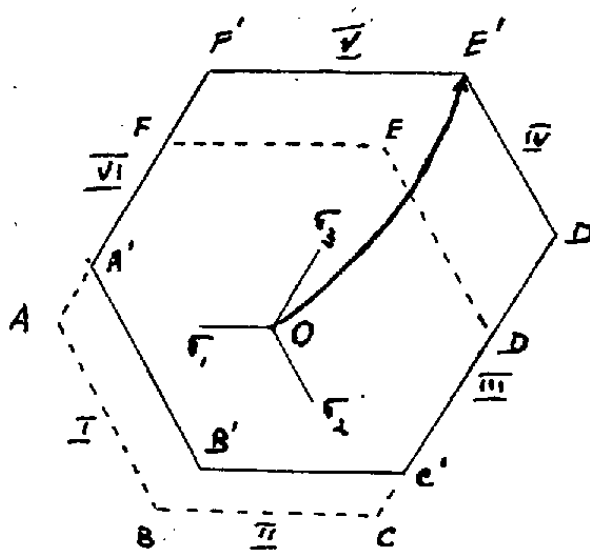


Fig. 1.

a. Considérons la condition de Tresca $\tau_{\max} = \text{Cte}$. Elle peut être représentée dans le plan octaédrique par un hexagone ABCDEF (fig. 1). Les six surfaces du prisme seront numérotées par des chiffres romains

$$(I) \quad \begin{cases} (I) & \sigma_1 - \sigma_3 = 2k, \\ & \dots\dots\dots, \\ (IV) & \sigma_1 - \sigma_2 = 2k. \end{cases}$$

Un chemin de charge quelconque OE' déformera l'hexagone régulier en un hexagone irrégulier A'B'C'D'E'F'. Les côtés (IV) et (V) se déplacent par parallélisme et ce déplacement reflète l'écrouissage du matériel. Les côtés opposés (I) et (II) se déplacent aussi par parallélisme, ce déplacement reflétant l'effet de Bauschinger. Le déplacement du côté ED dû à l'écrouissage, c'est-à-dire la distance entre ED et E'D', sera notée par \mathcal{E}_{IV} . On a des notations analogues pour les autres côtés. Le déplacement du côté opposé AB, dû à l'effet de Bauschinger sera noté par \mathcal{B}_{IV} . Nous suppo-

serons que pour un certain matériel, la relation entre l'écrouissage et l'effet de Bauschinger peut être exprimée par une relation de la forme

$$(2) \quad \mathcal{E}_i = \mathcal{F}_i(\beta_i).$$

Pour les matériaux homogènes et isotropes les fonctionnelles \mathcal{F}_i coïncident. Particulièrement, pour l'écrouissage isotrope nous avons

$$\mathcal{E}_{IV} = \beta_{IV} \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_V = \beta_V;$$

pour un effet de Bauschinger idéalisé (pendant l'écrouissage l'hexagone se déplace sans se déformer) on a

$$\mathcal{E}_{IV} = -\beta_{IV} \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_V = -\beta_V.$$

Quelquefois la relation (2) peut être considérée comme linéaire

$$\mathcal{E}_i = \lambda_i \beta_i \quad (\text{sans sommation})$$

les λ_i étant des constantes qu'on peut déterminer expérimentalement.

A la surface de charge considérée on peut attacher une loi d'écoulement du type de Koiter

$$d\varepsilon_{ij}^p = c_\alpha h_\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial \sigma_{ij}} df_\alpha$$

dans laquelle $f_\alpha = 0$ ($\alpha = \text{I}, \dots, \text{VI}$) sont les équations des six plans qui forment le prisme hexagonal déformé.

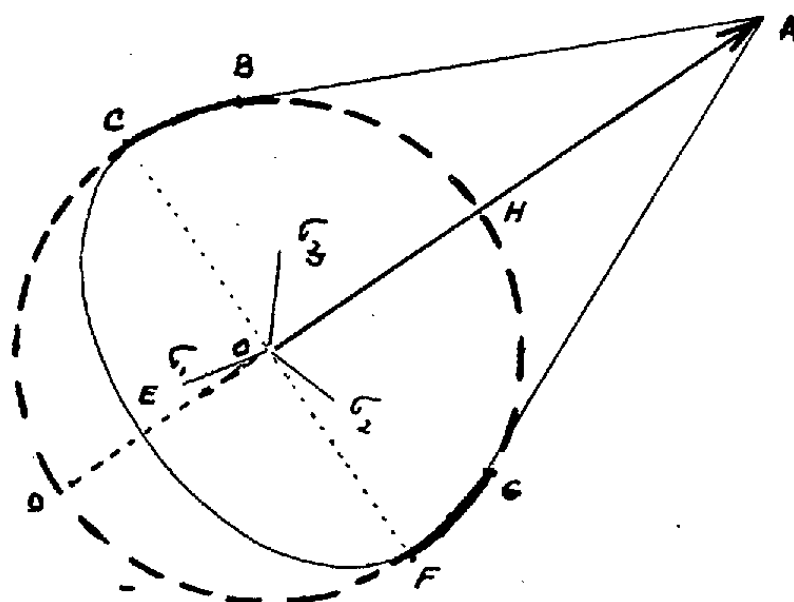


Fig. 2.

b. Si la surface de charge du matériel non déformé est régulière (par exemple nous considérerons la condition de Mises), on peut mettre en évidence l'effet de Bauschinger au moyen de l'écrouissage de la manière suivante.

Dans le plan octaédrique la condition de Mises est représentée par un cercle de rayon $\sqrt{2} \tau_0$. Si le chemin de charge est OA (fig. 2) nous supposons que le cercle s'est déformé en le contour ABCEFGA, dans lequel AB et AG sont des segments de droites tangentes au cercle, BC et FG sont des

portions du cercle initial et CEF est une demi-ellipse, dont le grand axe coïncide avec le segment de droite COF orthogonal au chemin OA. On suppose que, par suite de l'effet Bauschinger, provoqué par le chemin de charge OA, la moitié du cercle CDF se déforme en une demi-ellipse CEF.

La relation entre l'écroutissage et l'effet de Bauschinger sera cette fois-ci une relation entre les segments HA et DE. Cette relation détermine le petit axe OE de l'ellipse CEF, si l'on connaît la longueur du chemin de charge. On peut donc déterminer la configuration de la surface de charge déformée.

A une telle surface on peut rattacher aussi une loi d'écoulement du type de Koiter.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Corrections de compressibilité dans le problème du bilame symétrique.* Note (*) de M^{lle} SIMONA POPP, transmise par M. Henri Villat.

1. Nous considérons dans le plan xOy l'écoulement subsonique, permanent et irrotationnel d'un fluide compressible en présence d'un obstacle constitué par deux lames rectilignes égales, ϖ_1 et ϖ_2 , de longueur l , symétriques par rapport à Ox , partant du point O et faisant, respectivement, avec cet axe les angles μ et $-\mu$ ($0 < \mu < \pi$).

On suppose la direction de la vitesse U à l'infini parallèle à Ox et de même sens, le sommet O du bilame étant le point de bifurcation du courant. Aux extrémités P_1 et P_2 de ϖ_1 et ϖ_2 les lignes de jet libres λ_1 et λ_2 se détachent des parois. Le fluide est soumis à la loi adiabatique

$$(1) \quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma,$$

où p et ρ désignent la pression et la densité, p_0 et ρ_0 leurs valeurs au point O .

2. Nous nous proposons d'appliquer la méthode d'approximation de I. Imai⁽¹⁾, E. Lamla⁽²⁾, C. Jacob⁽³⁾ à l'étude du problème énoncé.

Soient $\varphi(x, y)$ et $\psi(x, y)$ le potentiel des vitesses et la fonction de courant. Soit encore M le nombre de Mach du courant non perturbé. On sait que, en négligeant les termes en M^4 , la méthode citée revient à la détermination de la fonction

$$f(z, \bar{z}) = \varphi + i\psi = f_0(z) + M^2 f_1(z, \bar{z}),$$

où $z = x + iy$, $\bar{z} = x - iy$, avec

$$(2) \quad f_1(z, \bar{z}) = \frac{1}{4U^2} \frac{df_0}{dz} \int_{z_0}^z \left(\frac{df_0}{dz} \right)^2 dz + \frac{1}{4} g(z),$$

où $f_0(z) = \varphi_0 + i\psi_0$ est le potentiel complexe de l'écoulement incompressible relatif aux mêmes parois ϖ_1 et ϖ_2 et à la même vitesse U à l'infini, $g(z)$ étant à déterminer par les conditions aux limites.

La fonction $f_0(z)$ s'exprime, généralement, par la méthode bien connue de Levi Civita-H. Villat au moyen d'une variable auxiliaire ζ , en passant au demi-cercle du plan $\zeta = \xi + i\eta$. Dans le cas du bilame symétrique, on a

$$(3) \quad f_0(\zeta) = \frac{a^2}{4} \left(\zeta + \frac{1}{\bar{\zeta}} \right)^2.$$

La fonction de Levi Civita $\omega(\zeta) = \theta + i\tau$, correspondant au cas considéré, est

$$(4) \quad \omega(\zeta) = \frac{2i\mu}{\pi} \log \frac{\zeta - i}{\zeta + i} - 2\mu.$$

3. Les conditions aux limites à satisfaire par la fonction

$$g_1(z) = g(z) + f_0(z) = A_1(x, y) + iB_1(x, y),$$

formée à l'aide de $g(z)$, sont les suivantes : a . Sur les parois ϖ_1 et ϖ_2 et sur les lignes libres on doit avoir, pour le mouvement incompressible aussi bien que pour le mouvement compressible, $\psi_0 = 0$, $\psi = 0$, donc $\text{Im}[f_1(z, \bar{z})] = 0$. b . Sur les lignes libres on doit avoir $V^{(0)2} = U^2$, respectivement $V^2 = U^2$, $V^{(0)}$ étant la grandeur de la vitesse en écoulement incompressible et V la grandeur de la vitesse dans l'écoulement compressible.

En passant au plan ζ , la transformée $g_1(\zeta)$ de $g_1(z)$ est une fonction analytique régulière dans le demi-cercle, sauf pour $\zeta = 0$ où elle possède une singularité logarithmique et un pôle du premier ordre. Cette fonction doit encore satisfaire aux conditions aux limites déduites des conditions a et b ,

$$(5) \quad \begin{cases} B_1 = 0 & \text{pour } \zeta = e^{i\sigma}, \quad 0 \leq \sigma \leq \pi; \\ \frac{dA_1}{d\zeta} = \frac{d\theta}{d\zeta} B_1 & \text{pour } -1 \leq \xi \leq 1, \quad \eta = 0. \end{cases}$$

On aura donc à résoudre un problème aux limites d'un type mixte qu'on peut ramener, eu égard au comportement de la fonction $g_1(\zeta)$ pour $\zeta = 0$, à l'intégration de l'équation différentielle

$$(6) \quad \frac{dg_1}{d\zeta} + i g_1(\zeta) \frac{d\omega}{d\zeta} = i \frac{d\omega}{d\zeta} \left[C_1 + C_2 \left(\zeta + \frac{1}{\zeta} \right)^2 \right].$$

On obtient donc

$$(7) \quad g_1(\zeta) = C_1 + C_3 e^{-i\omega(\zeta)} - \frac{4\mu i}{\pi} C_2 e^{-i\omega(\zeta)} \int_1^\zeta e^{i\omega(\zeta)} \left(\zeta + \frac{1}{\zeta} \right) \frac{d\zeta}{\zeta},$$

C_1, C_2, C_3 étant des constantes réelles. On prend $C_3 = 0$ par suite de la symétrie et de la condition $B_1 = 0$ sur la demi-circonférence.

4. On détermine les constantes C_1 et C_2 en imposant que les lignes libres se détachent tangentiellement aux parois ϖ_1 et ϖ_2 en P_1 et P_2 . Dans le cas général, ces conditions de détachement ont été établies par C. Jacob⁽⁵⁾. Actuellement, ces conditions peuvent être mises sous la forme

$$(8) \quad \text{Re}[f_1(z, \bar{z})]_{P_1} = 0, \quad \text{Im} \left\{ \frac{\frac{dg_1}{d\zeta}}{\frac{d\omega}{d\zeta}} + i[g_1(\zeta) - f_0(\zeta)] \right\}_{\zeta=-1} = 0.$$

Les relations (8) entraînent

$$(9) \quad \begin{cases} C_1 = a^2 \left[1 - \frac{1 - \frac{2\mu}{\pi} + \frac{4\mu^2}{\pi^2} \beta\left(1 + \frac{\mu}{\pi}\right)}{1 + \frac{2\mu}{\pi} + \frac{4\mu^2}{\pi^2} \beta\left(1 - \frac{\mu}{\pi}\right)} \right], \\ C_2 = a^2 \frac{1 - \frac{2\mu}{\pi} + \frac{4\mu^2}{\pi^2} \beta\left(1 + \frac{\mu}{\pi}\right)}{4 \left[1 + \frac{2\mu}{\pi} + \frac{4\mu^2}{\pi^2} \beta\left(1 - \frac{\mu}{\pi}\right) \right]}, \end{cases}$$

avec $\beta(x) = \int_0^1 [t^{x-1}/(1+t)] dt$.

Au point P_2 on aura deux conditions analogues à (9).

5. La résultante des forces hydrodynamiques qui s'exercent sur l'obstacle est fournie par

$$(10) \quad R = 4\rho_0 a^2 U \frac{\mu^2}{\pi} \left\{ 1 - M^2 \frac{\mu^2}{\pi \sin \mu \left[1 + \frac{2\mu}{\pi} + \frac{4\mu^2}{\pi^2} \beta \left(1 - \frac{\mu}{\pi} \right) \right]} \right\},$$

où a^2 , qui intervient dans les formules précédentes, est égal à

$$(11) \quad a^2 = \frac{lU}{1 + \frac{2\mu}{\pi} + \frac{4\mu^2}{\pi^2} \beta \left(1 - \frac{\mu}{\pi} \right)}.$$

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(¹) I. IMAÏ, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 24, 1942, p. 120-129.

(²) E. LAMLA, *Luftfahrtforschung*, 19, 1942, p. 358-362.

(³) C. JACOB, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1427.

(⁴) C. JACOB, *IX^e Congrès international de Mécanique appliquée*, Bruxelles, 1957, extrait des Actes, I, p. 464-475.

(Université de Bucarest, Faculté de Mathématiques et Physique.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES — *Effets de second ordre d'un seuil semi-indéfini sur une houle irrotationnelle*, Note de M. **KENZO TAKANO**, transmise par M. Henri Villat.

Dans une Note précédente [cf. (1)], j'ai construit la solution théorique, exacte au premier ordre, du problème de passage d'une houle périodique (de période $T = 2\pi/\omega$), irrotationnelle, plane, sur un seuil rectangulaire, et indiqué un procédé de calcul numérique du phénomène à cet ordre d'approximation. Il y a un intérêt majeur (notamment dans le cas où la profondeur relative au-dessus du seuil, est faible) à expliciter l'approximation de second ordre. Toutefois, les calculs étant des plus complexes, je me suis borné à traiter la question dans le cas d'un seuil semi-indéfini; je n'ai abordé que l'aspect formel du problème, laissant de côté l'examen de la convergence des séries que j'emploie. Ainsi donc, à l'aval du seuil, le domaine $D_{1,2}$ [cf. (1)] dont je reprends presque toutes les notations] occupé par le fluide au repos, est défini par : $x \leq 0$, $0 \leq z \leq h$ et le domaine D_3 correspondant, au-dessus de l'obstacle, par $x \geq 0$, $h_0 \leq z \leq h$.

Dans $D_{1,2}$, le potentiel $\Phi_1 + \Phi_2$ des vitesses au premier ordre, est défini par

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= a_1 \frac{\operatorname{ch} \xi z}{\operatorname{ch} \xi h} \cos(\omega t - \xi x), \\ \Phi_2 &= a_2 \frac{\operatorname{ch} \xi z}{\operatorname{ch} \xi h} \cos(\omega t + \xi x + \theta_0) + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \cos \sigma_n z e^{\sigma_n x} \cos(\omega t + \theta_n),\end{aligned}$$

et le potentiel Φ_3 dans D_3 par

$$\Phi_3 = a_3 \frac{\operatorname{ch} \mu(z - h_0)}{\operatorname{ch} \mu(h - h_0)} \cos(\omega t - \mu x + \delta_0) + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \cos \lambda_n(h - h_0) e^{-\lambda_n x} \cos(\omega t + \delta_n),$$

où

$$\frac{\omega^2}{g} = \xi \operatorname{th} \xi h = \mu \operatorname{th} \mu(h - h_0) = -\sigma_n \operatorname{tg} \sigma_n h = -\lambda_n \operatorname{tg} \lambda_n(h - h_0).$$

Les amplitudes a_2 , a_3 , b_n , c_n et les phases θ_n , δ_n ($n = 0, \dots, \infty$) peuvent être déterminées à partir de Φ_1 [supposé donné, c'est-à-dire à partir de a_1 , par une méthode analogue à celle de (1)]. Soient alors φ_- et φ_+ , ζ_- et ζ_+ , les potentiels harmoniques des vitesses du second ordre dans $D_{1,2}$ et D_3 et les dénivellations au second ordre de la surface libre pour $x \leq 0$ et $x \geq 0$ respectivement. Les φ_{\pm} vérifient les conditions aux limites suivantes :

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - g\zeta &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)^2 \right] - \frac{1}{g} \frac{\partial \Phi}{\partial t} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t \partial z} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\partial \zeta}{\partial t} &= \frac{1}{g} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t \partial x} - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \frac{\partial \Phi}{\partial t} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial z} &= 0 \quad \text{pour} \quad \begin{cases} x \leq 0, & z = 0, \\ x \geq 0, & z = h_0 \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad \text{pour} \quad z = h,$$

et

$$(3) \quad \begin{cases} \varphi_- = \varphi_+ & \text{pour } x = 0, \quad h_0 \leq z \leq h, \\ \frac{\partial \varphi_-}{\partial x} = 0 & \text{pour } x = 0, \quad 0 \leq z \leq h_0, \\ \frac{\partial \varphi_-}{\partial x} = \frac{\partial \varphi_+}{\partial x} & \text{pour } x = 0, \quad h_0 \leq z \leq h. \end{cases}$$

Faute de place, nous n'explicitons pas les résultats et nous nous bornons à indiquer que φ_{\pm} , ζ_{\pm} se présentent sous forme d'une série de termes (complexes) que voici :

— pour φ_- :

$$\begin{aligned} & \text{ch } 2\xi z e^{i2(\omega t \pm \xi x)}, \quad e^{i2\omega t + (\sigma_{m-n} + \sigma_n)x} \cos(\sigma_{m-n} + \sigma_n) z, \quad e^{\sigma_n x \pm \xi(z-h) + i\{2\omega t - \xi x \pm \sigma_n(z-h)\}}, \\ & e^{\sigma_n x \pm \xi(z-h) + i\{2\omega t + \xi x \mp \sigma_n(z-h)\}}, \quad e^{\sigma_n x \pm \xi(z-h) + i\{\xi x \mp \sigma_n(z-h)\}}, \quad e^{i2\omega t}, \quad e^{(\sigma_{m-n} + \sigma_n)x} \cos(\sigma_{m-n} + \sigma_n) x, \\ & \text{ch } \xi' z e^{i(2\omega t + \xi' x)}, \quad \cos p_n z e^{i2\omega t + p_n x}, \quad \cos \frac{n\pi}{h} z e^{\frac{n\pi}{h} x}, \quad gt\zeta_0, \end{aligned}$$

— pour φ_+ :

$$\begin{aligned} & \text{ch } 2\mu(z - h_0) e^{i(2\omega t - \mu x)}, \quad \cos(\lambda_{m-n} + \lambda_n)(z - h_0) e^{i2\omega t - (\lambda_{m-n} + \lambda_n)x}, \\ & e^{-\lambda_n x \pm \mu(z-h) + i\{2\omega t - \mu x \mp \lambda_n(z-h)\}}, \quad e^{-\lambda_n x \pm \mu(z-h) + i\{\mu x \pm \lambda_n(z-h)\}}, \\ & e^{-(\lambda_{m-n} + \lambda_n)x} \cos(\lambda_{m-n} + \lambda_n)(z - h_0), \quad e^{i(2\omega t - \eta x)} \text{ch } \eta(z - h_0), \quad e^{i2\omega t - q_n x} \cos q_n(z - h_0), \\ & \cos \frac{n\pi}{h - h_0} (z - h_0) e^{-\frac{n\pi}{h - h_0} x}, \quad gt\zeta_0; \end{aligned}$$

— pour ζ_- :

$$\begin{aligned} & e^{i2(\omega t \pm \xi x)}, \quad e^{i2\omega t + (\sigma_{m-n} + \sigma_n)x}, \quad e^{i(2\omega t \pm \xi x) + \sigma_n x}, \quad e^{i\xi x + \sigma_n x}, \quad e^{(\sigma_{m-n} + \sigma_n)x}, \quad G e^{i2\xi x}, \quad E, \quad \zeta_0, \\ & \frac{1}{g} \frac{\partial}{\partial t} [\text{ch } \xi' z e^{i(2\omega t + \xi' x)}, \cos p_n z e^{i2\omega t + p_n x}]; \end{aligned}$$

— pour ζ_+ :

$$\begin{aligned} & e^{i2(\omega t - \mu x)}, \quad e^{i2\omega t - (\lambda_{m-n} + \lambda_n)x}, \quad e^{i(2\omega t - \mu x) - \lambda_n x}, \quad e^{\mu x - \lambda_n x}, \quad e^{-(\lambda_{m-n} + \lambda_n)x}, \quad E' \zeta_0, \\ & \frac{1}{g} \frac{\partial}{\partial t} [e^{i(2\omega t - \eta x)} \text{ch } \eta(z - h_0), e^{i(2\omega t - q_n x)} \cos q_n(z - h_0)], \end{aligned}$$

où l'on a posé

$$\begin{aligned} \frac{(2\omega)^2}{g} &= \xi' \text{th } \xi' h = \eta \text{th } \eta(h - h_0) = -p_n \text{tg } p_n h = -q_n \text{tg } q_n(h - h_0), \\ E &= -\frac{\xi^2}{4g} (a_1^2 + a_2^2) (1 - \text{th}^2 \xi h), \\ E' &= -\frac{\mu^2}{4g} a_3^2 \{1 - \text{th}^2 \mu(h - h_0)\}, \\ \zeta_0 &= -\frac{E + E'}{2}, \\ G &= \frac{\xi^2}{2g} e^{i\theta_0} a_1 a_2 (1 + \text{th}^2 \xi h). \end{aligned}$$

Les coefficients des séries définissant φ_{\pm} et ζ_{\pm} vérifient des systèmes infinis d'équations linéaires, formés par un procédé analogue à celui de ⁽¹⁾, de forme compliquée, que nous ne pouvons reproduire ici. Mais la forme même des termes permet de faire plusieurs remarques quant à la nature

du mouvement. On voit d'abord que la présence du seuil se traduit par l'apparition dans l'équation de la surface libre, de termes apériodiques (contenant $e^{-(\lambda_m - \alpha + \lambda_n)x}$ en facteur) dont l'influence, tout comme au premier ordre, n'est sensible que pour des faibles valeurs de $|x|$. Les termes restants sont sinusoïdaux, à l'exception des termes constants E , E' et ζ_0 . Or, ces quantités caractérisent le niveau moyen tant à l'aval qu'à l'amont. On a ainsi le résultat curieux que voici : le niveau moyen à l'amont diffère du niveau moyen pour $0 < x$. Cette différence vaut $E - E'$; mais il se pourrait que la solution du système linéaire infini, définissant les a_2 , a_3 , b_n , c_n possède la propriété traduite par la relation $E = E'$; dans cette éventualité, les calculs numériques se simplifieraient beaucoup.

Notons aussi la présence dans φ_{\pm} des termes séculaires $g\zeta_0 t$, classiques dans les phénomènes oscillatoires en profondeur uniforme.

Enfin, des calculs globaux sommaires et les résultats des expériences de P. Jolas ⁽²⁾, nous conduisent à penser que ζ_+ augmente indéfiniment avec $[2\pi/\mu(h - h_0)]$; autrement dit, les termes du second ordre, de période $T/2$ ont une importance considérable en profondeur relative faible.

⁽¹⁾ K. TAKANO, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1768.

⁽²⁾ P. JOLAS, *Passage de la houle sur un seuil* (sous presse dans les *Mémoires et Travaux de la Société Hydrotechnique de France*).

(Laboratoire de Mécanique des Fluides de Grenoble.)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur l'évolution dans le temps de la granulation photosphérique.* Note de MM. JEAN RÖSCH et MARCEL HUGON ⁽¹⁾, transmise par M. André Danjon.

Les diverses interprétations théoriques données de la structure granulaire de la photosphère solaire font intervenir la quantité appelée *durée de vie des granules*, qu'un certain nombre d'observateurs se sont attachés à déterminer, avec des conclusions peu concordantes ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾.

Cherchant à reprendre le problème en nous basant sur les meilleures images obtenues à l'Observatoire du Pic du Midi en 1957 et 1958, nous en sommes venus à nous poser deux questions radicales : *qu'est-ce qu'un granule, et qu'est-ce que la durée de vie d'un granule ?* En effet, si la définition de l'image laisse à désirer, les points les plus brillants de la photosphère sont reliés entre eux par des ligaments qui font douter de l'individualité des granules, et rendent très incertaine l'estimation du moment où une structure apparaît ou disparaît.

Cependant, les meilleurs clichés que nous ayons obtenus au moyen d'un objectif de 23 cm semblent réduire cette indétermination. La définition y est en effet suffisante pour faire apparaître des granules bien distincts, d'aspect relativement peu différent d'un granule-type assez facile à définir ⁽⁵⁾, ce qui résoudrait la première question posée. La réponse à la seconde question est plus difficile. Disposant de bonnes images obtenues à 30 s d'intervalle en moyenne, nous avons essayé divers procédés de comparaison : superposition optique de deux images éclairées l'une en rouge, l'autre en vert ; superposition directe de deux contretypes ayant subi des virages en couleurs complémentaires ; production de moirés. C'est cette dernière technique qui s'avère la plus sensible, en ce sens qu'il suffit de très peu de ressemblance entre deux clichés pour que leur superposition fasse apparaître un moiré. C'est ainsi que nous avons conclu, comme le signale De Jager ⁽⁶⁾, qu'un bon nombre de granules (de diamètre 1,5'' en moyenne) subsistaient au bout de 10 m. La définition d'une durée de vie restait néanmoins incertaine, lorsque de nouveaux documents nous ont fait une fois de plus reconsidérer le problème.

Nous avons en effet obtenu, à partir d'avril 1959, au moyen de l'objectif de 38 cm de l'Observatoire de Toulouse que M. E. Paloque a bien voulu mettre à notre disposition, un grand nombre d'images d'aspect tout à fait comparable à celles recueillies par Schwarzschild au moyen d'un ballon plafonnant à 25 000 m ⁽⁷⁾. Ces images réduisent à peu près à néant l'idée d'un granule-type, en partie parce qu'elles montrent une moindre uniformité dans les dimensions des éléments brillants, mais surtout parce que les structures mêmes de ces éléments présentent une grande variété. Cette variété des structures implique une variété dans l'évolution, ren-

dant insuffisante la simple notion de durée de vie, et obligeant, pour la compréhension des phénomènes, à une véritable cinématographie.

Nous avons pu effectivement reconstituer en accéléré l'évolution d'une portion de la photosphère ($40'' \times 55''$) à partir de notre film CJ du 14 mai 1959 formé de séquences d'une centaine d'images chacune obtenues en 4 à 5 s toutes les minutes. Les 28 premières séquences contiennent toutes des images de très bonne qualité, celle-ci décroissant d'ailleurs pour devenir insuffisante dans les séquences suivantes. L'ensemble des 28 meilleures images fournit un film qui montre en 3 à 4 s les phénomènes survenus en 27 m. Cette brève projection, répétée un grand nombre de fois, permet déjà de saisir quelques phénomènes inconnus jusqu'ici. Certains d'entre eux sont très caractéristiques et se reproduisent en divers points du champ au cours de la période étudiée. Ce sont notamment :

- la *dilution* d'un granule initialement assez gros ($> 1''5$) et très brillant, qui s'éteint en 5 à 6 m en augmentant d'étendue en même temps que sa brillance décroît;

- la *fission* d'un granule qui, initialement massif, prend en 2 ou 3 m l'aspect d'un grain de café dont les deux moitiés évoluent ensuite séparément;

- l'*éclatement* d'un gros granule, commençant comme la dilution mais se continuant par la formation de plusieurs petits granules brillants ($< 0''8$) formant un chapelet autour de l'emplacement devenu sombre du granule initial (durée totale : une dizaine de minutes);

- la *condensation* au contraire d'un granule étendu et pâle en un granule plus petit et très brillant;

- la *disparition* sur place de petits granules brillants.

Le fait que des images prises à intervalles d'une minute montrent l'évolution continue des phénomènes durant plusieurs minutes est la garantie que la turbulence atmosphérique n'intervient pas.

Ce document est trop peu étendu pour qu'on puisse en tirer des conclusions générales. Il montre cependant de façon indubitable des phénomènes beaucoup plus complexes que ceux envisagés jusqu'ici et dont, lorsqu'ils auront été mieux étudiés, les interprétations théoriques devront tenir compte.

Nous avons considéré l'intervalle d'une minute entre les séquences comme suffisamment court d'après les images obtenues au moyen de l'objectif de 23 cm, qui nous faisaient admettre une durée de vie moyenne atteignant 10 m. Avec la définition meilleure donnée par l'objectif de 38 cm, il faudrait ne pas dépasser 15 à 20 s, mais la bobine standard de 120 m de film ne couvre alors qu'une vingtaine de minutes. Une solution plus radicale consiste dans l'emploi d'un dispositif sélecteur déclenchant l'obturateur lorsque le contraste de l'image dépasse un certain seuil, dispositif

dont l'un de nous (J. R.) donnera prochainement la description et les performances ⁽⁸⁾.

(¹) Avec la collaboration technique de MM. François Chauveau et Michel Pfaff.

(²) P. TEN BRUGGENCATE et W. GROTRIAN, *Z. Astrophysik*, 12, 1936, p. 323.

(³) C. MACRIS, *Ann. Astroph.*, 16, 1953, p. 19.

(⁴) V. KRAT, *Izvest. Astron. Obs. Poulkovo*, 152, 1954, p. 1; 157, 1956, p. 17.

(⁵) J. RÖSCH, *Ann. Astroph.* (sous presse).

(⁶) C. DE JAGER, in *Handbuch der Physik*, LII, 1959, p. 83.

(⁷) M. SCHWARZSCHILD, J. B. ROGERSON et J. W. EVANS, *Astron. J.*, 63, 1958, p. 54.

(⁸) Cinquième Réunion de la Commission Internationale d'Optique, Stockholm, août 1959.

ASTROPHYSIQUE. — *Spectre de raies et spectre continu de la nébuleuse II 4 997 dans la région de l'infrarouge photographique.*
 Note de M^{me} YVETTE ANDRILLAT et M. HENRI ANDRILLAT, transmise
 par M. André Danjon.

L'échelonnement des intensités de [O II] 7 319-7 330 Å, de [S II] 6 717-6 731 Å et de [O I] 5 577 Å confirme l'hypothèse d'une stratification de II 4 997. La raie permise et sélectionnée, O I 8 446 Å, excitée par l'émission de L_{β} présente une forte intensité. Le spectre continu nébulaire est conforme aux prévisions théoriques de Spitzer et Greenstein, dans le cas d'une température électronique élevée.

Nous avons obtenu un spectre de II 4 997 le 12 novembre 1957, en 5 h de pose, sur plaque IN hypersensibilisée, à l'aide du spectrographe à un prisme monté sur le télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence.

Dans la région de l'infrarouge photographique, le spectre de II 4 997 présente le même aspect général que dans la région bleue et violette : nombreuses et fortes raies d'émission, spectre continu intense que l'examen direct du cliché révèle comme le spectre continu de la nébuleuse elle-même ; l'étoile excitatrice de type Wolf-Rayet ⁽¹⁾ a pour magnitude photographique 13,7. Elle ne peut pas contribuer, en 5 h de pose, à la formation d'un spectre continu décelable qui, d'ailleurs, présenterait un aspect filiforme et occuperait une position centrale par rapport aux raies nébulaires, dont la hauteur traduit le diamètre apparent sensible de la nébuleuse. D'autre part, l'absence des fortes raies de C III 6 744 et C II 7 236, 7 231 Å habituelles dans le spectre rouge et infrarouge des étoiles de Wolf-Rayet ⁽²⁾ est une preuve supplémentaire que le noyau ne participe pas au spectre observé. La figure 1 décrit qualitativement le spectre de raies ; on y remarquera aussi la discontinuité de Paschen en émission.

Dans une étude antérieure ⁽¹⁾, Swings et Struve notaient l'absence de la raie [O I] 5 577 et y voyaient un argument favorable à une stratification possible de II 4 997 : malgré la forte concentration de la matière nébulaire (II 4 997 a un aspect presque stellaire et sa densité électronique est supérieure à 10^5 par centimètre cube), cette nébuleuse aurait la structure habituelle stratifiée, avec des couches successives d'ionisation décroissante O III, O II, O I. L'observation des transitions aurorales de [O II] 7 319-7 330 Å et des transitions nébulaires de [S II] 6 717-6 731 Å était souhaitée par ces auteurs à propos de ce problème. Notre spectre montre la présence de [O I] 5 577 Å mais avec une très faible intensité ; [O II] et [S II] sont des raies assez fortes mais leur intensité n'a rien de comparable avec les raies de [O III] ou de [Ne III] surexposées même sur les spectres de quelques minutes. Ces résultats sont donc en faveur de la stratification.

Une raie doit attirer particulièrement notre attention : la raie permise

de O I 8 446 Å. Dans plusieurs nébuleuses planétaires que nous avons étudiées dans cette région spectrale, elle est presque toujours présente et nous l'avons signalée dans *Orion* ⁽³⁾. En général, son intensité est comparable à la raie de Paschen P₁₇ à 8 467 Å; à la dispersion utilisée, elle forme avec cette dernière une seule raie dont le centre de gravité se mesure à 8 455 Å; deux inflexions du contour correspondent à 8 467 et 8 446 Å.

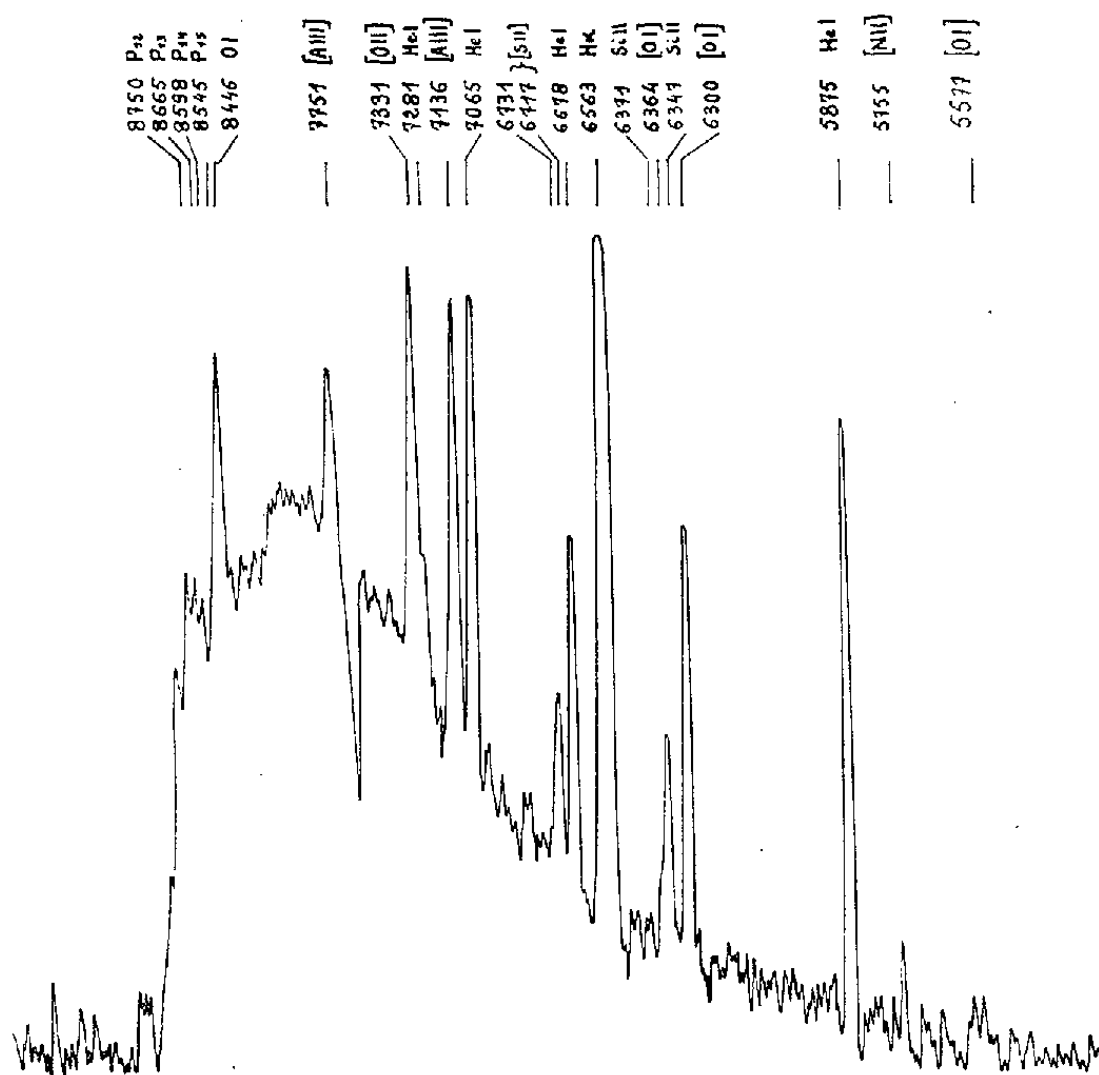


Fig. 1.

Mais, dans II 4 997, la raie O I 8 446 se présente avec une rare intensité, laissant loin au-dessous d'elle le groupe des raies de Paschen; aussi la mesure-t-on à sa vraie longueur d'onde 8 446 Å. Cette raie permise est sélectionnée. Aucune autre raie permise de O I n'est observée avec une intensité comparable. La raie est excitée par le mécanisme de fluorescence ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾. La raie L_β 1025,717 Å coïncide physiquement avec la raie 2³P — 3³D de O I à 1025,766 Å. O I peut absorber L_β et se trouve porté au niveau 3³D. Les transitions suivantes sont alors les seules possibles : 2³P — 3³D, 1026 Å; 3³P — 3³D, 11 287 Å; 3³S — 3³P, 8 446 Å et 2³P — 3³S, 1 302 Å. De ce groupe, seule la raie 8 446 Å est observable photographiquement après la traversée de l'atmosphère terrestre. Signalée dans le spectre de l'aurore ⁽⁶⁾ et celui des novæ ⁽⁷⁾, c'est, à notre connaissance, la première fois qu'elle se présente avec une telle netteté dans une nébuleuse planétaire.

Le spectre continu est assez intense pour être mesuré facilement; à l'aide de l'étalonnage photométrique de la plaque, il peut être comparé au spectre d'une étoile de référence de φ connu, selon la même méthode

que dans ⁽³⁾. Finalement les $\log I$ relatifs au spectre continu nébulaire sont connus en fonction de $n = 1/\lambda$. La figure 2 montre les points expérimentaux mesurés et les courbes théoriques établies par Spitzer et Greenstein ⁽⁸⁾ pour diverses températures électroniques, en tenant compte du spectre de recombinaison de l'hydrogène et du spectre continu

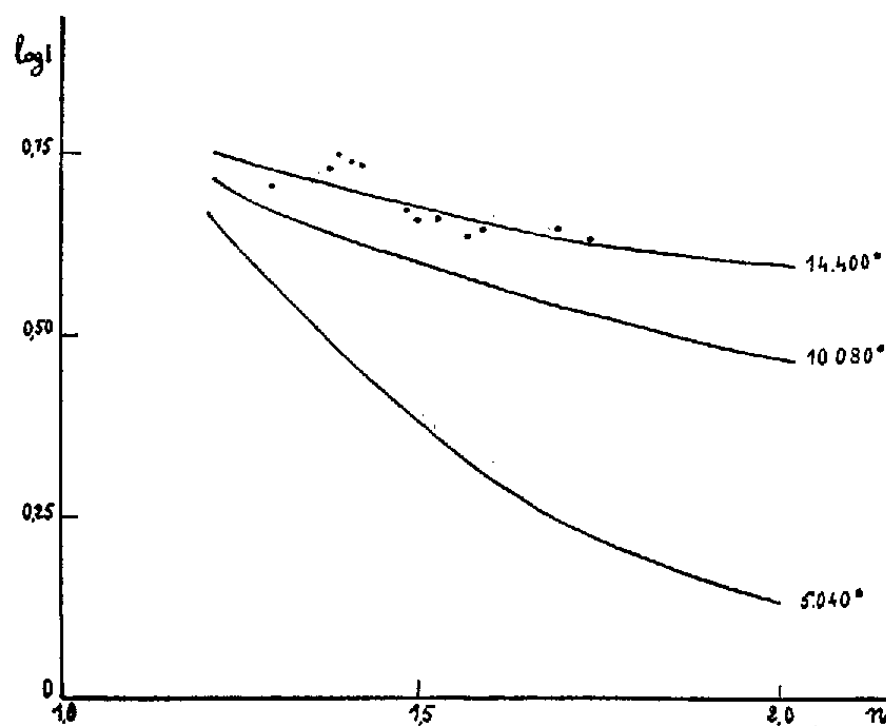


Fig. 2.

dû à l'émission simultanée de deux photons à partir du niveau métastable 2s de l'hydrogène. Spitzer et Greenstein n'envisagent pas de températures électroniques plus élevées que 14 400°. Les courbes présentées laissent penser qu'au-dessus de 14 400° (et les températures électroniques des nébuleuses planétaires ne dépassent guère 20 000°), l'inclinaison générale de la courbe théorique doit peu varier. Le résultat est donc conciliable avec le fait connu que 11 497 Å compte parmi les nébuleuses planétaires aux températures électroniques les plus élevées ⁽⁹⁾, ⁽¹⁰⁾.

⁽¹⁾ P. SWINGS et O. STRUVE, *Astroph. J.*, 93, 1941, p. 356.

⁽²⁾ Y. ANDRILLAT, *Thèse*, Lyon, 1955. *Suppléments Annales d'Astrophysique*, n° 2.

⁽³⁾ Y. et H. ANDRILLAT, *Ann. Astroph.*, 22, 1959, p. 104.

⁽⁴⁾ I. S. BOWEN, *Astroph. J.*, 81, 1935, p. 1.

⁽⁵⁾ I. S. BOWEN, *P. A. S. P.*, 59, 1947, p. 196.

⁽⁶⁾ P. SWINGS, *The Airglow and Auroræ*, Londres, 1955, p. 249.

⁽⁷⁾ M. BLOCH et J. DUFAY, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 865.

⁽⁸⁾ L. JR SPITZER et J. L. GREENSTEIN, *Astroph. J.*, 114, 1951, p. 407.

⁽⁹⁾ D. H. MENZEL, L. H. ALLER et M. H. HEBB, *Astroph. J.*, 93, 1941, p. 230.

⁽¹⁰⁾ G. A. GOURZADIAN, *Astron. J. U. R. S. S.*, XXXV, 1958, p. 520.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur l'évolution du spectre de Nova (R S) Ophiuchi après l'explosion de 1958.* Note de M. JEAN DUFAY, M^{lle} MARIE BLOCH, MM. CHARLES BERTAUD et MAURICE DUFAY, transmise par M. André Danjon.

La transformation des raies fines de [O III] en raies larges et complexes, interprétée comme résultant de l'arrivée des gaz éjectés par l'explosion dans l'enveloppe émettrice, conduit à évaluer à plus de 60 U. A. le rayon de celle-ci. Deux nouvelles raies coronales sont identifiées : [A XI] 6 919 Å et [Ni XV] 6 701 Å. La fluorescence excitée par la raie L_{β} rend compte de la permanence de l'émission O I 8 446 Å.

1. Après les changements rapides observés du 14 au 25 juillet 1958 dans le spectre de *R S Ophiuchi* ⁽¹⁾, l'évolution des raies permises se poursuit à la manière habituelle chez les novæ. Les raies de He I (longtemps doubles, avec deux composantes distantes de 6 à 8 Å) se renforcent progressivement par rapport à celles de Fe II et Si II. En même temps apparaissent des raies de plus forte excitation, dont l'intensité augmente très vite. N III 4 640 Å est vue à partir du 28 juillet, He II 4 686 Å à partir du 29. Comme en 1933 ⁽²⁾ cette dernière montre d'abord quelques fluctuations, mais, dès le 5 août, c'est, après H_{β} , la raie la plus brillante de la région bleue.

2. Le comportement des raies interdites est fort différent. On note l'apparition de [O I] 6 300 le 29 juillet, de [O I] 5 577 le 1^{er} août, de [Fe II] 4 244 et 4 287 Å le 8, tandis que la raie 6 086 Å, attribuable à [Fe VII] plutôt qu'à [Ca V], est caractérisée à partir du 12 août. Leur intensité augmente assez lentement dans la suite.

Les changements d'aspect des raies de [O III] sont particulièrement frappants. L'intensité de 4 363 Å diminue la première et devient inférieure à celle de 5 007 Å dès le 31 juillet. Encore faiblement visible et toujours fine le 9 août, la raie disparaît le 13. Mais le 14 elle se montre à nouveau, cette fois comme une raie large et diffuse, présentant plusieurs maximums distincts. 5 007 Å subit un peu plus tard une transformation semblable : encore fine le 16 août, elle est large et complexe le 22. Puis les deux raies larges deviennent très fortes et 4 363 beaucoup plus que 5 007.

Un phénomène analogue paraît s'être produit en 1933, bien qu'il n'ait pas été explicitement décrit : au début la finesse des raies de [O III] a été notée par tous les observateurs ⁽²⁾, ⁽³⁾; plus tard 4 363 est qualifiée de « raie large » ⁽⁴⁾.

Les raies fines de la phase initiale étaient certainement émises dans une enveloppe tranquille (vitesse radiale $\simeq -40$ km/s) ⁽¹⁾. Il est permis de supposer que leur aspect change quand les gaz éjectés au moment de l'explosion du 14 juillet atteignent les régions de l'enveloppe où se produisait l'émission. Connaissant la vitesse d'éjection initiale (3 540 kms/, soit 2,05 U. A. par jour) ⁽¹⁾, on peut évaluer les rayons correspondants. La disparition de 4 363 Å et sa réapparition comme raie large donnent 61

et 63 U. A.; celles de 5 007 plus de 68 et moins de 80 U. A. Il est naturel de trouver un rayon plus grand pour 5 007 Å, dont la probabilité de transition est bien plus petite et dont l'émission exige par suite une pression plus faible. C'est d'une manière analogue que Wallerstein ⁽³⁾ a évalué les rayons, beaucoup plus petits, des enveloppes responsables des raies d'absorption fines et fugitives observées aussitôt après l'explosion.

3. Les raies coronales font leur apparition à l'époque où se transforment les raies de [O III]. Beaucoup moins larges que celles-ci et présentant une probabilité de transition plus grande, elles sont vraisemblablement émises plus près de l'étoile, dans une couche déjà dépassée par les gaz provenant de l'explosion.

Deux nouvelles raies doivent être ajoutées à celles que nous avons déjà signalées ⁽⁶⁾. [A XI] 6 919 Å, identifiée par Joy et Swings ⁽⁴⁾ après l'explosion de 1933, est bien visible pendant le mois de septembre ⁽⁷⁾, de même que la raie assez faible [Ni XV] 6 701 Å qui ne semble pas avoir été observée jusqu'ici dans une étoile ⁽⁸⁾. Par contre, nous n'avons trouvé ni la raie [Ni XIII] 5 156 Å, dont la probabilité de transition est aussi grande, ni la faible raie 4 258 Å, observée en 1933, que Bowen et Swings ⁽⁹⁾ ont proposé d'attribuer à [A XIV].

4. L'origine d'un petit nombre de raies fortes en août et septembre peut encore prêter à quelque discussion. C'est le cas de 6 316 Å, 6 105 Å et peut-être 6 827 Å, que Joy et Swings ⁽⁴⁾ ont attribuées respectivement à [K V] 6 316,6 Å, [K IV] 6 101,8 Å et [Kr III] 6 826,9 Å ⁽¹⁰⁾.

La première est visible depuis le 26 juillet; son intensité augmente ensuite sans jamais devenir considérable. Mais on n'a pas observé la raie 6 233, appartenant au même multiplet de [K V] (²D — ²P), dont la probabilité de transition est un peu plus grande ⁽¹¹⁾.

La raie 6 105, caractérisée depuis le 4 août, se comporte d'une toute autre manière. Son intensité augmente en effet brusquement vers le 15 août en même temps que celle de [Fe X] 6 374 Å. Il semble ainsi difficile d'attribuer à la fois 6 316 à [K V] et 6 105 à [K IV]. La première pourrait être rapprochée de [S III] 6 312,1 Å ⁽¹²⁾, dont l'émission est aussi très probable, mais l'accord en longueur d'onde serait beaucoup moins satisfaisant. Enfin 6 827 est apparue le même jour que 6 105, comme une raie large et double (6 825-6 831 Å) et a évolué d'une manière semblable.

5. Quand l'étoile devient à nouveau observable, avant l'aube, en février 1959, les raies coronales ont totalement disparu. Le spectre d'émission comprend essentiellement les raies de l'hydrogène, de He I (6 678, 5 875 Å), de He II (4 686 Å) et de N III (4 640, 4 097 Å), avec de nombreuses raies de Fe II et [Fe II]. Les raies de [O I], [N II] (5 755 Å) et [O III] sont larges et fortes, 5 007 beaucoup plus intense que 4 363. En outre, le spectre continu est entamé par de nombreuses raies d'absorption (Na I, Fe I, ...) correspondant à une étoile de type assez avancé. L'affaiblissement du spectre d'émission permet de distinguer plus faci-

lement les bandes interstellaires diffuses 4 430, 5 780 Å, présentes depuis le début (6 284 ne peut être séparée de la bande atmosphérique α de O₂, forte car l'étoile est basse sur l'horizon). Au début de juin 1959 enfin, demeurent à peu près seules visibles en émission les raies de H I, He I, Fe II et [Fe II], peut-être aussi He II 4 686 Å très faible et [N II] 5 755 Å fort large.

Dans le proche infrarouge la raie O I 8 446 Å, observée depuis le 14 juillet, est prépondérante en émission, mais elle n'est plus accompagnée de O I 7 774 Å, dont l'intensité était au début comparable. Sa permanence s'explique par le mécanisme de fluorescence indiqué par Bowen ⁽¹³⁾ pour rendre compte de son excitation dans certains spectres stellaires. La raie de résonance de O I (1 025,766 Å) coïncidant presque rigoureusement avec L_β (1 025,717 Å) les atomes d'oxygène peuvent être portés, par absorption de L_β, du niveau normal $2p^4\ ^3P$ au niveau $2p^3(^4S) 3d\ ^3D$. Les seules raies observables au cours de la descente en cascade subséquente sont celles du triplet $2p^3(^4S) 3s\ ^3S - 2p^3(^4S) 3p\ ^3P$ à 8 446 Å.

(1) M. BLOCH et J. DUFAY, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 865.

(2) W. S. ADAMS et A. H. JOY, *Publications Astronomical Society Pacific*, 45, 1933, p. 249.

(3) O. C. WILSON et E. G. WILLIAMS, *Astroph. J.*, 80, 1934, p. 344.

(4) A. H. JOY et P. SWINGS, *Ibid.*, 102, 1945, p. 353.

(5) *Publications Astronomical Society Pacific*, 70, 1958, p. 537.

(6) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1316.

(7) Elle n'avait pas été trouvée sur les clichés pris au mois d'octobre sur plaques 1 N, sous-exposées dans la région 6 900 Å ⁽⁶⁾.

(8) [Ni XVI] 3 601 Å a été observée dans le spectre de *Nova T Coronæ Borealis* 1946 (M. BLOCH, J. DUFAY, CH. FEHRENBACH et TCHENG MAO-LIN, *Ann. Astroph.*, 9, 1946, p. 157).

(9) *Astroph. J.*, 105, 1947, p. 92.

(10) Mesurées en 1958 par Griffin et Thackeray à 6 317,2, 6 104,9 et 6 824,9 Å (*The Observatory*, 78, 1958, p. 245).

(11) S. PASTERNAK, *Astroph. J.*, 92, 1940, p. 129.

(12) Observée par L. H. Aller, I. S. Bowen et R. Minkowski dans N. G. C. 7027 (*Astroph. J.*, 122, 1955, p. 62).

(13) *Publications Astronomical Society Pacific*, 59, 1947, p. 196.

RADIOASTRONOMIE. — *L'interféromètre à deux antennes à espacement variable de la Station de Radioastronomie de Nançay.* Note (*) de MM. JAMES LEQUEUX, ÉMILE LE ROUX et MARC VINOKUR, présentée par M. André Danjon.

Un interféromètre à deux antennes, fonctionnant sur la longueur d'onde 21 cm et destiné à étudier la répartition de luminance des radiosources, est actuellement en service à la Station de Radioastronomie de Nançay.

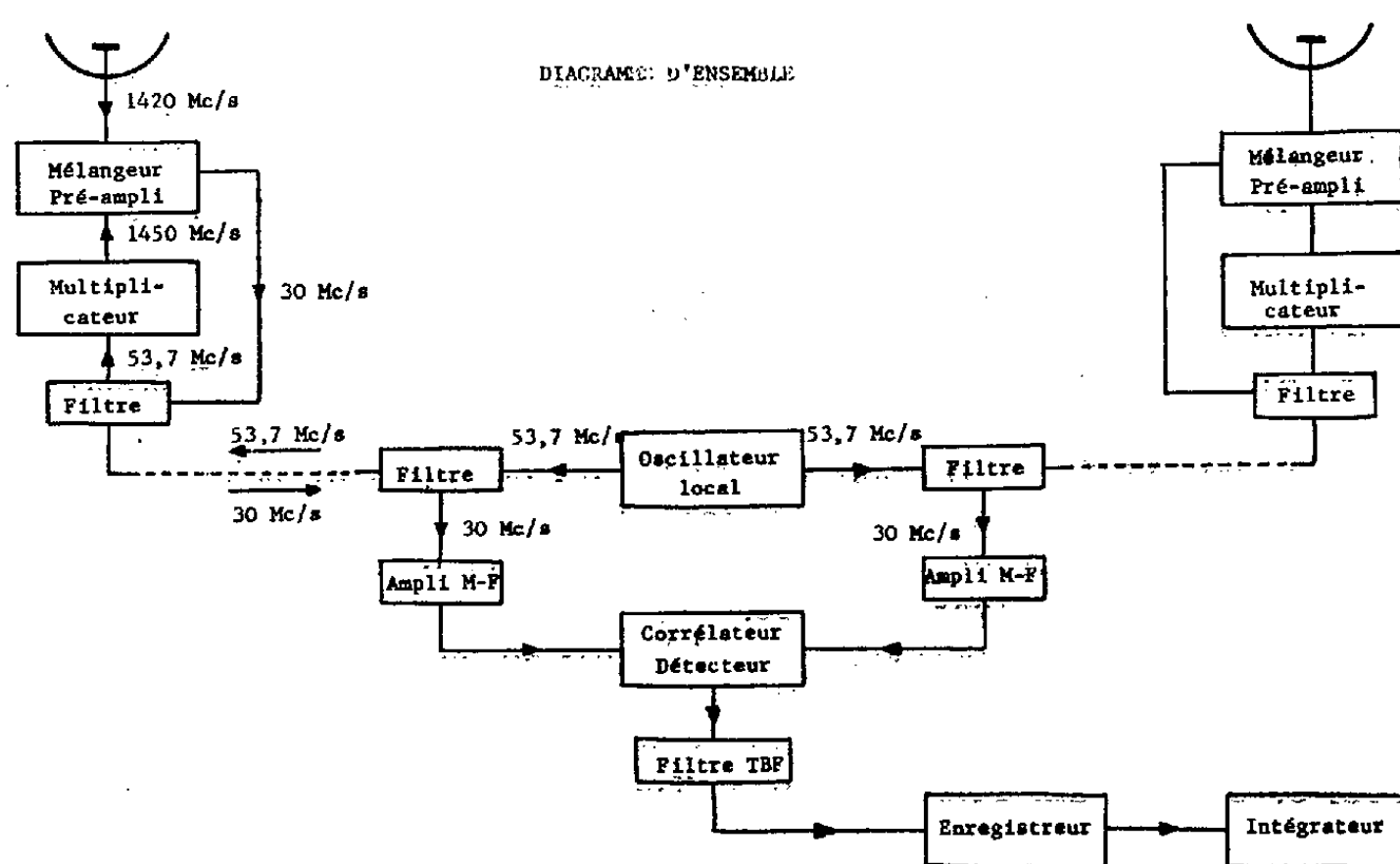


Fig. 1. — Diagramme d'ensemble de l'interféromètre à distance variable.

Il se compose de deux radiotélescopes paraboliques de type Würzburg, montés en équatorial, qu'on peut déplacer sur un tronçon de voie ferrée d'orientation Est-Ouest, long de 1500 m; à cette distance correspond un pouvoir de résolution de 25". Un deuxième tronçon de 400 m, orienté suivant la direction Nord-Sud, permet d'effectuer des observations suivant une base oblique.

Pour un écartement donné des antennes, la mesure de l'amplitude et de la phase des franges d'interférence permet la détermination d'une composante de la transformée de Fourier de la distribution de luminance de la radiosource observée. A partir d'une série d'observations à des espacements différents et pour diverses orientations, il est possible ainsi de calculer cette distribution de luminance.

Les deux miroirs paraboliques, qui focalisent sur les dipôles correspondants l'énergie qu'ils reçoivent de la radiosource dont ils suivent le mou-

vement diurne, ont un diamètre de 7,50 m; leur surface utile est de 20 m²; l'ouverture du lobe principal à demi-puissance est de l'ordre de 3°.

Pour transmettre à un même récepteur les signaux reçus par les deux antennes, sur ondes décimétriques, la solution généralement adoptée est celle d'une liaison hertzienne ⁽¹⁾, ⁽²⁾; elle a pour principal inconvénient, celui de rendre difficile la mesure de la phase. Tel n'est pas le cas de la transmission par lignes; par contre l'importance des pertes d'un câble coaxial interdit le transport de la fréquence de l'oscillateur local.

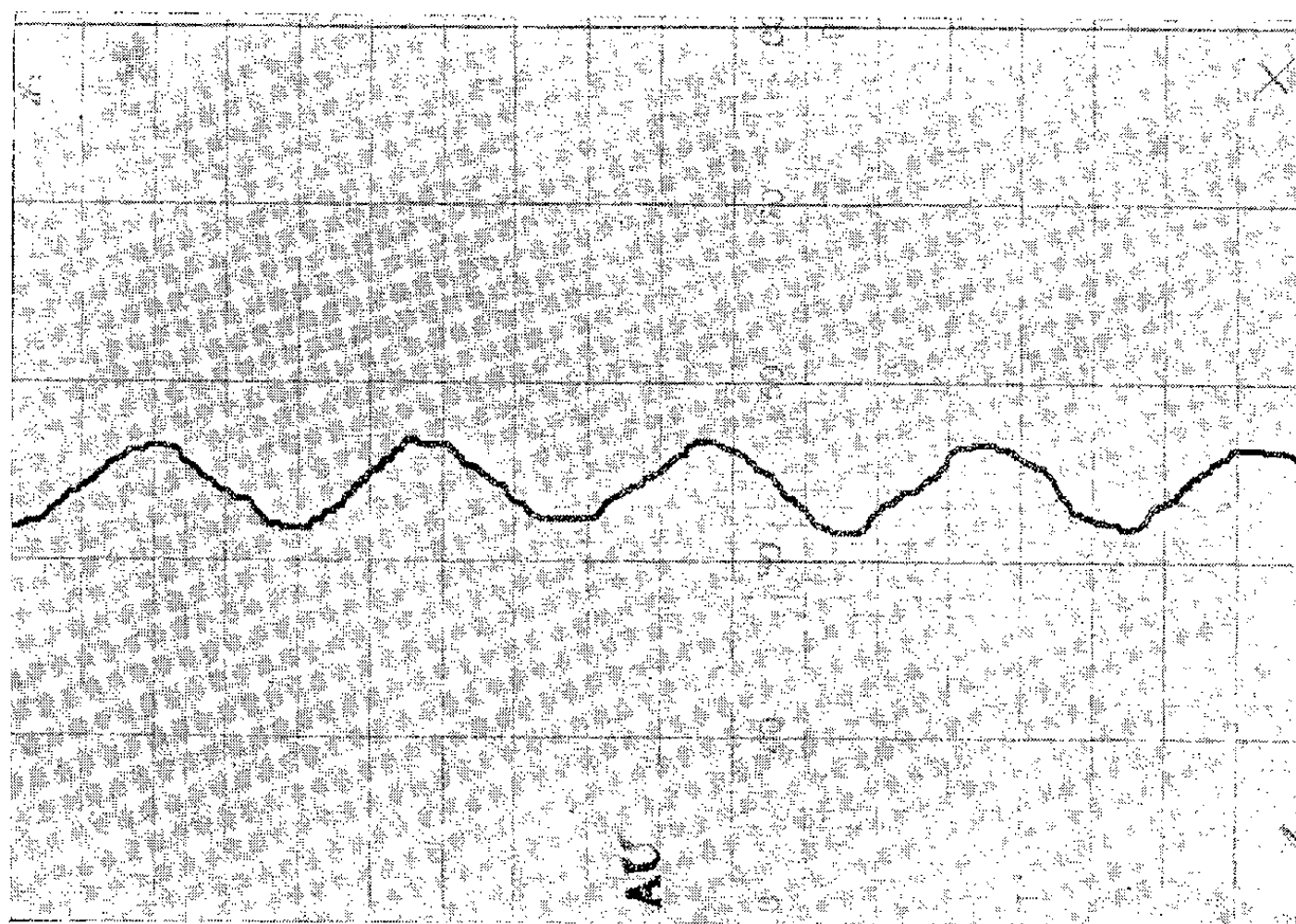


Fig. 2. — Franges d'interférence sur Virgo A.

La solution originale qui a été adoptée consiste à affecter à l'oscillateur local commun la fréquence de 53,7 MHz qui, transmise par deux longueurs égales de coaxial (pertes : 0,02 dB/m), est ensuite multipliée par le facteur 27 pour atteindre la valeur 1450 MHz au niveau des deux mélangeurs. Ceux-ci sont construits d'après un principe indiqué ailleurs ⁽³⁾. Les signaux moyenne-fréquence à 30 MHz sont transportés par l'intermédiaire des mêmes câbles coaxiaux à deux amplificateurs disposés dans l'abri central (fig. 1).

Des filtres permettent de séparer aux deux extrémités des câbles coaxiaux la fréquence d'oscillateur local et la moyenne fréquence. La bande passante moyenne-fréquence est 6 MHz.

Les deux signaux moyenne-fréquence sont multipliés dans un corrélateur. Ce procédé de détection a été étudié par Blum ⁽⁴⁾, et c'est là sa première utilisation pratique en Radioastronomie. Il présente l'avantage, outre de doubler la sensibilité en puissance de l'interféromètre, d'éliminer

la composante continue. Ainsi d'éventuelles variations de gain, ou des instabilités intervenant dans une des deux moitiés du système n'influent que de façon négligeable sur le résultat de la mesure.

A la sortie du corrélateur, un filtre très basse fréquence, accordé sur la fréquence des franges d'interférence, et de coefficient de surtension voisin de 0,5, précède l'enregistreur graphique.

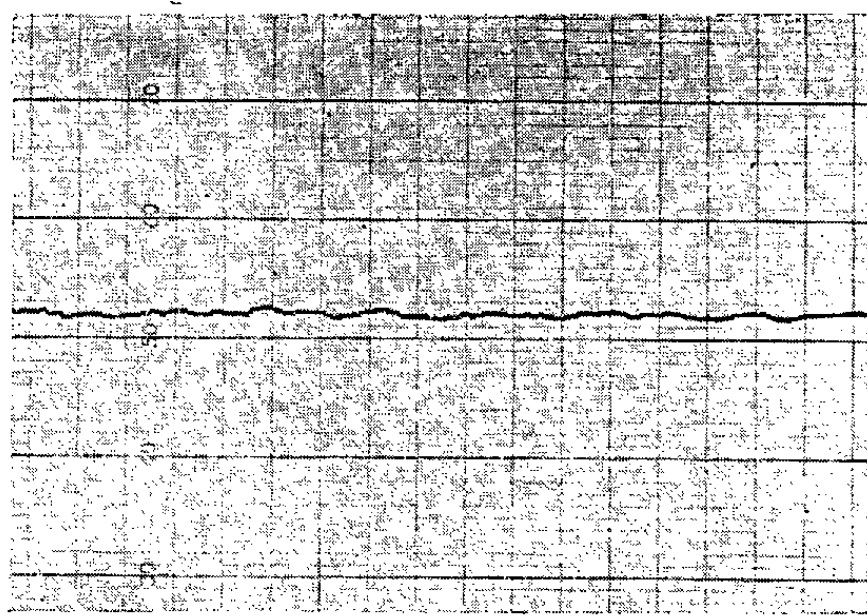


Fig. 3.

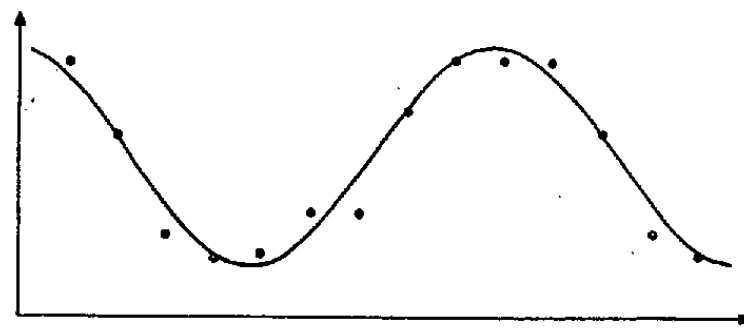


Fig. 3 bis.

Fig. 3. — Intégration sur la Supernova de Képler (Radiosource 2 C 1485). Les franges d'interférence, invisibles sur l'enregistrement direct, apparaissent nettement après intégration (à droite).

La figure 2 reproduit un enregistrement de la source Virgo A, les antennes étant disposées sur une base Est-Ouest avec un écartement de 25,9 m.

Par ailleurs, l'usage d'un intégrateur basé sur le principe de l'addition en phase des périodes successives du signal permet, en utilisant toute la quantité d'information contenue dans l'enregistrement, de multiplier par \sqrt{N} le rapport signal sur bruit, N étant le nombre de périodes additionnées ^(*).

La figure 3 illustre ce gain dans le cas où, par un temps de pose de 50 mn environ, le nombre de périodes additionnées est 30.

Les variations de gain de l'ensemble du récepteur, essentiellement dues à des effets thermiques, sont inférieures à 1 %. La stabilité de la phase, d'autre part, est telle qu'en quinze jours d'observations systématiques, on n'a guère enregistré qu'une variation de $0,2 \pi$. On peut enfin caractériser la sensibilité globale de l'interféromètre par la possibilité de détecter une source ponctuelle de densité de flux voisine de $10 \cdot 10^{-26} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1}$, en additionnant 30 périodes du signal.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(¹) B. ROWSON, *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, 119, 1959, p. 26.

(²) M. LAFFINEUR, *Communication à la Commission V, Assemblée Générale de l'U.R.S.I.*, La Haye, 1954.

(³) E. LE ROUX, Paris, 1956.

(⁴) E. J. BLUM, *Ann. d'Ap.*, 22, 1959, p. 140.

(⁵) M. VINOKUR, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, 1959.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Le tenseur d'impulsion-énergie électromagnétique en présence de matière chargée.* Note (*) de M^{lle} STAMATHA MAVRIDÈS, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le cas où existent à la fois champs et inductions, on peut former, à partir des tenseurs asymétriques, divers tenseurs symétriques susceptibles de représenter l'énergie-impulsion. Le choix entre ces différents tenseurs demeure arbitraire.

1. En théorie électromagnétique, l'énergie-impulsion du champ est en général décrite par le tenseur asymétrique

$$(1) \quad M_{\alpha}^{\beta} = -\varphi_{\alpha\rho} f^{\beta\rho} + \frac{1}{4} \delta_{\alpha}^{\beta} (\varphi_{\rho\sigma} f^{\rho\sigma})$$

appelé encore tenseur de Minkowski. On pose

$$(2) \quad \varphi_{\alpha\beta} = (\vec{E}, \vec{B}), \quad f_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\rho} \gamma_{\beta\sigma} f^{\rho\sigma} = (\vec{D}, \vec{H}),$$

en convenant toujours de souligner, pour les champs et inductions électromagnétiques, les indices élevés ou abaissés à l'aide de la métrique $\gamma_{\mu\nu}$. D'autre part, nous introduirons le second tenseur asymétrique

$$(3) \quad M'_{\alpha}{}^{\beta} = -f_{\alpha\rho} \varphi^{\beta\rho} + \frac{1}{4} \delta_{\alpha}^{\beta} (f_{\rho\sigma} \varphi^{\rho\sigma}) = \gamma_{\alpha\lambda} \gamma^{\beta\sigma} M_{\sigma}{}^{\lambda}$$

qu'on substitue parfois à (1) pour décrire l'énergie-impulsion. Enfin, nous considérerons le tenseur symétrisé

$$(4) \quad m_{\alpha}{}^{\beta} = -\frac{1}{2} (\varphi_{\alpha\rho} f^{\beta\rho} + f_{\alpha\rho} \varphi^{\beta\rho}) + \frac{1}{4} \delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_{\rho\sigma} f^{\rho\sigma}.$$

L'opportunité d'utiliser (1) ou (4) a été discutée par plusieurs auteurs ⁽¹⁾. Nous ne reviendrons pas ici sur cette question.

Introduisons maintenant les notations suivantes :

$$(5) \quad e_{\beta} = \varphi_{\alpha\beta} u^{\alpha}, \quad b_{\beta} = \varphi_{\alpha\beta}^* u^{\alpha},$$

$$(6) \quad d^{\beta} = f^{\alpha\beta} u_{\alpha}, \quad h^{\beta} = f^{\alpha\beta*} u_{\alpha},$$

u^{α} ($u_{\alpha} = \gamma_{\alpha\beta} u^{\beta}$) désignant les composantes de la quadrivitesse d'univers ($u_{\alpha} u^{\alpha} = 1$). Dans un système de coordonnées quelconques, les grandeurs duales $\varphi_{\alpha\beta}^*$ et $f^{\alpha\beta*}$ sont définies par

$$(7) \quad \varphi_{\alpha\beta}^* = \frac{\sqrt{-\gamma}}{2} \varepsilon_{\alpha\beta\rho\sigma} \gamma^{\rho\mu} \gamma^{\sigma\nu} \varphi_{\mu\nu}, \quad f^{\alpha\beta*} = \frac{1}{2\sqrt{-\gamma}} \varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma} \gamma_{\rho\mu} \gamma_{\sigma\nu} f^{\mu\nu}.$$

Avec ces conventions, les relations inverses de (5) et de (6) s'écrivent de la façon suivante ⁽²⁾ :

$$(8) \quad \varphi_{\alpha\beta} = \sqrt{-\gamma} (\varepsilon_{\alpha\beta\mu\nu} b^{\mu} + \varepsilon_{\alpha\beta\mu\nu}^* e^{\mu}) u^{\nu}, \quad \varphi_{\alpha\beta}^* = \sqrt{-\gamma} (\varepsilon_{\alpha\beta\mu\nu}^* b^{\mu} - \varepsilon_{\alpha\beta\mu\nu} e^{\mu}) u^{\nu},$$

$$(9) \quad f^{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{-\gamma}} (\varepsilon^{\alpha\beta\mu\nu} h_{\mu} - \varepsilon^{\alpha\beta\mu\nu*} d_{\mu}) u_{\nu}, \quad f^{\alpha\beta*} = \frac{1}{\sqrt{-\gamma}} (\varepsilon^{\alpha\beta\mu\nu*} h_{\mu} + \varepsilon^{\alpha\beta\mu\nu} d_{\mu}) u_{\nu}.$$

D'après les conventions précédentes, on a posé

$$(10) \quad \varepsilon_{[\alpha\beta]\mu\nu}^* = \frac{\sqrt{-\gamma}}{2} \varepsilon_{\alpha\beta\rho\sigma} \gamma^{\rho\lambda} \gamma^{\sigma\tau} \varepsilon_{\lambda\tau\mu\nu} = - \frac{1}{\sqrt{-\gamma}} (\gamma_{\alpha\mu} \gamma_{\beta\nu} - \gamma_{\alpha\nu} \gamma_{\beta\mu}).$$

En substituant (8) et (9) dans (1), (3) ou (4), on obtient :

$$(11) \quad M_{\alpha\beta} = - \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta} \right) (e_\rho d^\rho + b_\rho h^\rho) - (e_\alpha d_\beta + h_\alpha b_\beta) - (u_\alpha v_\beta^{(1)} + v_\alpha^{(2)} u_\beta),$$

$$(12) \quad M'_{\alpha\beta} = - \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta} \right) (e_\rho d^\rho + b_\rho h^\rho) - (d_\alpha e_\beta + b_\alpha h_\beta) - (u_\alpha v_\beta^{(2)} + v_\alpha^{(1)} u_\beta),$$

$$(13) \quad m_{\alpha\beta} = - \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta} \right) (e_\rho d^\rho + b_\rho h^\rho) - \frac{1}{2} (e_\alpha d_\beta + d_\alpha e_\beta + h_\alpha b_\beta + b_\alpha h_\beta) - (u_\alpha w_\beta + u_\beta w_\alpha),$$

avec

$$(14) \quad v_\alpha^{(1)} = \frac{\sqrt{-\gamma}}{2} \varepsilon_{\alpha\beta\rho\sigma} e^\beta h^\rho u^\sigma, \quad v_\alpha^{(2)} = \frac{\sqrt{-\gamma}}{2} \varepsilon_{\alpha\beta\rho\sigma} d^\beta b^\rho u^\sigma, \quad 2 w_\alpha = v_\alpha^{(1)} + v_\alpha^{(2)}.$$

2. A partir de (11) et (12), on obtient aisément

$$(15) \quad M_{\alpha\beta} u^\beta = M'_{\beta\alpha} u^\beta = - \frac{1}{2} u_\alpha (e_\rho d^\rho + b_\rho h^\rho) - v_\alpha^{(2)},$$

$$(16) \quad M'_{\alpha\beta} u^\beta = M_{\beta\alpha} u^\beta = - \frac{1}{2} u_\alpha (e_\rho d^\rho + b_\rho h^\rho) - v_\alpha^{(1)}.$$

En substituant dans (11) et (12) on a donc

$$(17) \quad M_{\alpha\beta} \equiv \tau_{\alpha\beta}^{(1)} + 2 M_{\alpha\lambda} u^\lambda u_\beta \equiv \tau_{\alpha\beta}^{(2)} - 2 M_{\beta\lambda} u^\lambda u_\alpha \equiv \frac{\tau_{\alpha\beta}^{(1)} + \tau_{\alpha\beta}^{(2)}}{2} + (M_{\alpha\lambda} u_\beta - M_{\beta\lambda} u_\alpha) u^\lambda,$$

$$(18) \quad M'_{\alpha\beta} \equiv \tau_{\alpha\beta}^{(1)} - 2 M'_{\beta\lambda} u^\lambda u_\alpha \equiv \tau_{\alpha\beta}^{(2)} + 2 M'_{\alpha\lambda} u^\lambda u_\beta \equiv \frac{\tau_{\alpha\beta}^{(1)} + \tau_{\alpha\beta}^{(2)}}{2} + (M'_{\alpha\lambda} u_\beta - M'_{\beta\lambda} u_\alpha) u^\lambda;$$

avec

$$(19) \quad \tau_{\alpha\beta}^{(a)} = - \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta} \right) (e_\rho d^\rho + b_\rho h^\rho) - (e_\alpha d_\beta + h_\alpha b_\beta) - (u_\alpha v_\beta^{(a)} + u_\beta v_\alpha^{(a)}),$$

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} \tau_{\alpha\beta}^{(a)} = - \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta} \right) (e_\rho d^\rho + b_\rho h^\rho) - (d_\alpha e_\beta + b_\alpha h_\beta) - (u_\alpha v_\beta^{(a)} + u_\beta v_\alpha^{(a)}) \\ (\alpha = 1, 2). \end{array} \right.$$

Les identités (17) et (18) sont indépendantes des équations de liaison entre champs et inductions. Elles sont, en particulier, valables si les équations de liaison sont linéaires (cas maxwellien) ou non linéaires (en théorie de Born-Infeld, par exemple).

3. *Cas maxwellien.* — Dans le cas de la théorie de Maxwell, les liaisons champs-inductions s'expriment par

$$(21) \quad d_\rho = \varepsilon e_\rho, \quad b_\rho = \mu h_\rho, \quad \text{d'où} \quad v_\rho^{(2)} = \varepsilon \mu v_\rho^{(1)}.$$

On sait que les tenseurs $M_{\alpha\beta}$, $M'_{\alpha\beta}$ demeurent asymétriques quand on

leur applique l'hypothèse maxwellienne (21). Par contre, si (21) est réalisé, les tenseurs (19) et (20) sont symétriques et se réduisent à

$$(\tau_{\alpha\beta}^{(a)})_{\text{Maxw.}} = (\tau_{\alpha\beta}^{(a)})_{\text{Maxw.}} = \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta} \right) (\varepsilon |e|^2 + \mu |h|^2) - (\varepsilon e_\alpha e_\beta + \mu h_\alpha h_\beta) - (u_\alpha v_\beta^{(a)} + u_\beta v_\alpha^{(a)}) \quad (a=1, 2).$$

C'est l'un de ces tenseurs (pour $a=1$) que choisit Y. Fourès-Bruhat⁽³⁾ pour représenter l'énergie-impulsion (symétrique) d'un champ électromagnétique maxwellien. Son expression en fonction du tenseur de Minkowski est évidemment donnée aussi par (17), mais les identités (17), beaucoup plus générales, sont indépendantes des hypothèses maxwelliennes.

4. Bien entendu — et en dehors de toute équation de liaison, maxwellienne ou non — on peut former, outre (19) et (20), d'autres expressions réductibles à des formes symétriques avec les hypothèses maxwelliennes (21). Telles sont, par exemple

$$\begin{aligned} \theta_{\alpha\beta}^{(a)} &= M_{\alpha\beta} - (1 - k^{(a)}) M_{\alpha\lambda} u^\lambda u_\beta \\ &= \tau_{\alpha\beta}^{(a)} + \frac{1}{2} u_\alpha u_\beta (1 - k^{(a)}) (e_\rho d^\rho + b_\rho h^\rho) - 2u_\beta w_\alpha k^{(a)} + u_\beta v_\alpha^{(a)} (1 + k^{(a)}), \\ \theta_{\alpha\beta} &= M_{\alpha\beta} + k (M_{\lambda\alpha} u_\beta - M_{\beta\lambda} u_\alpha) u^\lambda, \end{aligned}$$

avec

$$k^{(a)} = \frac{v_\rho^{(a)} v^\rho{}^a}{v_\sigma^{(1)} v^\sigma{}^2}, \quad k = \frac{v_\rho^{(1)} v^\rho{}^1 - v_\rho^{(2)} v^\rho{}^2}{w_\sigma w^\sigma}$$

et les expressions analogues dans lesquelles $M'_{\alpha\beta}$ remplace $M_{\alpha\beta}$. En admettant les relations maxwelliennes (21), on obtient en effet⁽⁴⁾

$$k_{\text{Maxw.}}^{(1)} = \frac{1}{\varepsilon\mu}, \quad k_{\text{Maxw.}}^{(2)} = \varepsilon\mu, \quad k_{\text{Maxw.}} = \frac{4(1 - \varepsilon\mu)}{1 + \varepsilon\mu}.$$

Dans le cas maxwellien et, *a fortiori*, dans le cas général où les relations champ-induction peuvent être non linéaires, il est donc nécessaire de déterminer les critères qui permettront de choisir parmi les expressions $M_{\alpha\beta}$, $\tau_{\alpha\beta}$ ou $\theta_{\alpha\beta}$ celles qui représenteront de façon judicieuse l'énergie-impulsion du champ électromagnétique.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) Cf. en particulier C. MØLLER, *The Theory of Relativity*, Oxford 1952, p. 202.

(2) Cf. aussi R. BKOUCHE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1788, qui utilise des notations différentes.

(3) Y. FOURÈS-BRUHAT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2558.

(4) En particulier $\theta_{\alpha\beta}^{(2)}$ se réduit à l'expression proposée par PHAM MAU QUAN, *J. Rat. Mec.*, 5, n° 3, 1956.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Interactions des particules élémentaires.*Note (*) de M. **PARVIZ MERAT**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne une classification des particules élémentaires basée sur les interactions. On trouve une interprétation physique pour l'étrangeté. Les hyperons Σ^- , Σ^+ , Σ^0 et Λ^0 apparaissent comme des particules dépourvues d'interaction mésique π . Quatre nouveaux leptons ρ^0 , ρ^- , ω^0 , ω^+ de masse supérieure à la masse du méson k résulte de la théorie.

Par rapport au champ électromagnétique les particules élémentaires se classent en deux groupes : particules chargées et particules non chargées. La charge mésique π du groupe électron-neutrino semble être nulle ou négligeable à côté de la charge mésique π des nucléons.

Cette remarque nous a conduit à l'hypothèse suivante :

Chaque particule élémentaire a universellement deux états de charge par rapport à un champ d'interaction : état de charge nulle et état de charge non nulle.

Nous considérons comme champ d'interaction les champs électromagnétique, mésique π , mésique k etc., par rapport auxquels nous introduisons respectivement les charges π_e , π_π et π_k . En outre nous introduisons un nouveau champ d'interaction φ , avec la charge correspondante π_φ , dont nous préciserons les propriétés plus tard.

Dans le tableau I nous donnons une classification des fermions basée sur notre hypothèse et dans le tableau II nous classons les bosons.

TABLEAU I.

Particule.	π_φ	π_e	$(1 - 2\pi_\varphi)\pi_e$	π_π	$(1 - 2\pi_\varphi)\pi_\pi$	π_k
Ξ^0	1	0	0	1	-1	1
Ξ^-	1	1	-1	1	-1	1
n^0	0	0	0	1	+1	1
p^+	0	1	+1	1	+1	1
Σ^-	1	1	-1	0	0	1
Σ^0	1	0	0	0	0	1
Σ^+	0	1	+1	0	0	1
Λ^0	0	0	0	0	0	1
ρ^0	1	0	0	1	-1	0
ρ^-	1	1	-1	1	-1	0
ω^0	0	0	0	1	+1	0
ω^+	0	1	+1	1	+1	0
μ^-	1	1	-1	0	0	0
μ^0	1	0	0	0	0	0
e^+	0	1	+1	0	0	0
ν^0	0	0	0	0	0	0

Une comparaison de notre classification avec celle de Gell-Mann ⁽¹⁾-Nishijima ⁽²⁾ nous conduit à identifier

$$(1 - 2\pi_\varphi)\pi_\pi = s + 1 \quad \text{et} \quad \pi_k = n$$

pour les fermions et

$$(1 - 2\pi_\varphi)\pi_\pi = s$$

pour les bosons, où s est l'étrangeté et n le nombre baryonique.

TABLEAU II.

Particule.	π_φ	$(1 - 2\pi_\varphi)\pi_e$	$(1 - 2\pi_\varphi)\pi_\pi$	π_k
k^-	1	-1	-1	0
\tilde{k}^0	1	0	-1	0
k^0	0	0	+1	0
k^+	0	+1	+1	0
π^-	1	-1	0	0
$\tilde{\pi}^0$	1	0	0	0
π^0	0	0	0	0
π^+	0	+1	0	0
γ	?	0	0	0
φ	0	0	0	0

D'après ce schéma les hyperons Σ^- , Σ^+ , Σ^0 et Λ^0 n'ont pas d'interaction mésique π ou tout au moins leur interaction mésique π est d'ordre secondaire comparablement à l'interaction mésique π des nucléons.

D'autre part ce schéma prévoit l'existence de nouveaux leptons ρ et ω . Ces leptons, s'ils existent, doivent avoir une masse supérieure au méson K. Car, autrement des réactions du genre

$$\begin{aligned} k^+ &\rightarrow \omega^+ + e^- \quad \text{rapide,} \\ \omega^+ &\rightarrow e^+ + \nu + \tilde{\nu} \quad \text{lente,} \end{aligned}$$

les auraient déjà mises en évidence.

Les leptons ρ et ω peuvent être produits par les réactions

$$\begin{aligned} \pi + \mu &\rightarrow \rho + k, \\ \pi + e &\rightarrow \omega + k. \end{aligned}$$

Notre hypothèse nous a conduit à l'équation suivante pour un fermion en interaction avec les champs électromagnétique, mésique π et k .

$$\{\gamma_\mu[\partial_\mu + e(1 - 2\hat{\pi}_\varphi)\hat{\pi}_e A_\mu] + f(\hat{\pi}_\varphi, \hat{\pi}_e, \hat{\pi}_\pi, \hat{\pi}_k)\}\Psi = 0$$

où les γ_μ sont les matrices de Dirac, $\partial_\mu = \partial/\partial x^\mu$, e la charge électrique, A_μ le quadri-vecteur potentiel électromagnétique, les $\hat{\pi}$ sont des projecteurs contenant les champs mésiques π et k et

$$f(\hat{\pi}_\varphi, \hat{\pi}_e, \hat{\pi}_\pi, \hat{\pi}_k) = \sum_{\varphi, e, \pi, k} \alpha_{\varphi e \pi k} \hat{\pi}_\varphi \hat{\pi}_e \hat{\pi}_\pi \hat{\pi}_k,$$

où les $\alpha_{\varphi e \pi k}$ sont des coefficients numériques ayant la dimension d'une masse, nous donne la masse des fermions.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) M. GELL-MANN, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 833; *Nuovo Cimento*, séries X, 4, suppl. No 2, 1956, p. 848.

(2) T. NAKANO et K. NISHIJIMA, *Prog. Theo. Phys.* 10, 1953, p. 581; K. NISHIJIMA, *Fort. der Physik*, 4, 1956, p. 519.

THERMODYNAMIQUE. — *Effet d'une transformation structurale d'un solide sur le coefficient de diffusivité thermique. Application au titanate de baryum.*
 Note de MM. **LOUIS SICARD**, **LUCIEN EYRAUD** et **JEAN ELSTON**, présentée par M. Louis Néel.

Parmi les nombreuses méthodes physiques permettant de mettre en évidence un point de transformation solide-solide, la mesure du coefficient de diffusivité thermique paraît convenir moyennant des conditions expérimentales bien définies.

La mesure du coefficient de diffusivité thermique de matériaux solides homogènes par une méthode de transfert de chaleur en régime variable nécessite des conditions de mise en œuvre précisées par L. Sicard et ses collaborateurs ⁽¹⁾. Pour apprécier la sensibilité du dispositif d'attaque thermique utilisé, nous avons étudié systématiquement la variation du coefficient de diffusivité thermique en fonction de la température pour deux matériaux.

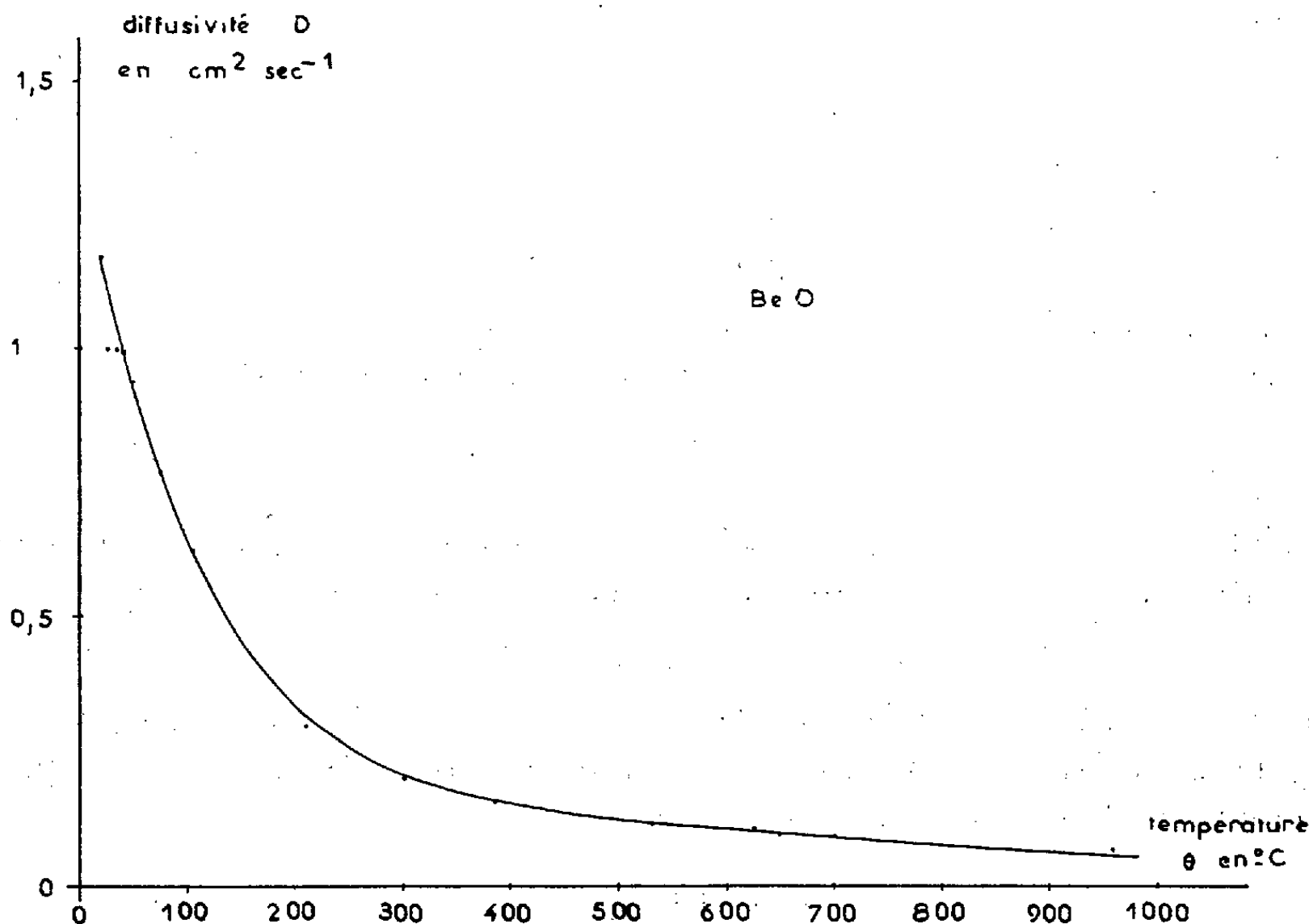


Fig. 1.

Le premier ne présente aucun point de transformation connu, l'autre possède un point de transition vers 120° C, déjà mis en évidence par ses propriétés diélectriques ⁽²⁾.

L'oxyde de béryllium fritté est un solide particulièrement justiciable d'une mesure continue entre 20 et 1 000° C. Sa résistance électrique est en effet suffisamment élevée dans ces conditions pour éviter l'isolement

des thermocouples noyés au sein de l'échantillon. L'attaque thermique sinusoïdale est réalisée sur une face carrée d'un parallélépipède de 4×4 cm, au moyen d'un ruban de platine parcouru par un courant de 50 périodes modulé à la fréquence de 0,2 Hz environ fournissant une puissance moyenne de 150 W. Les deux thermocouples de mesure sont placés respectivement à 2 et 6 mm de la face d'attaque.

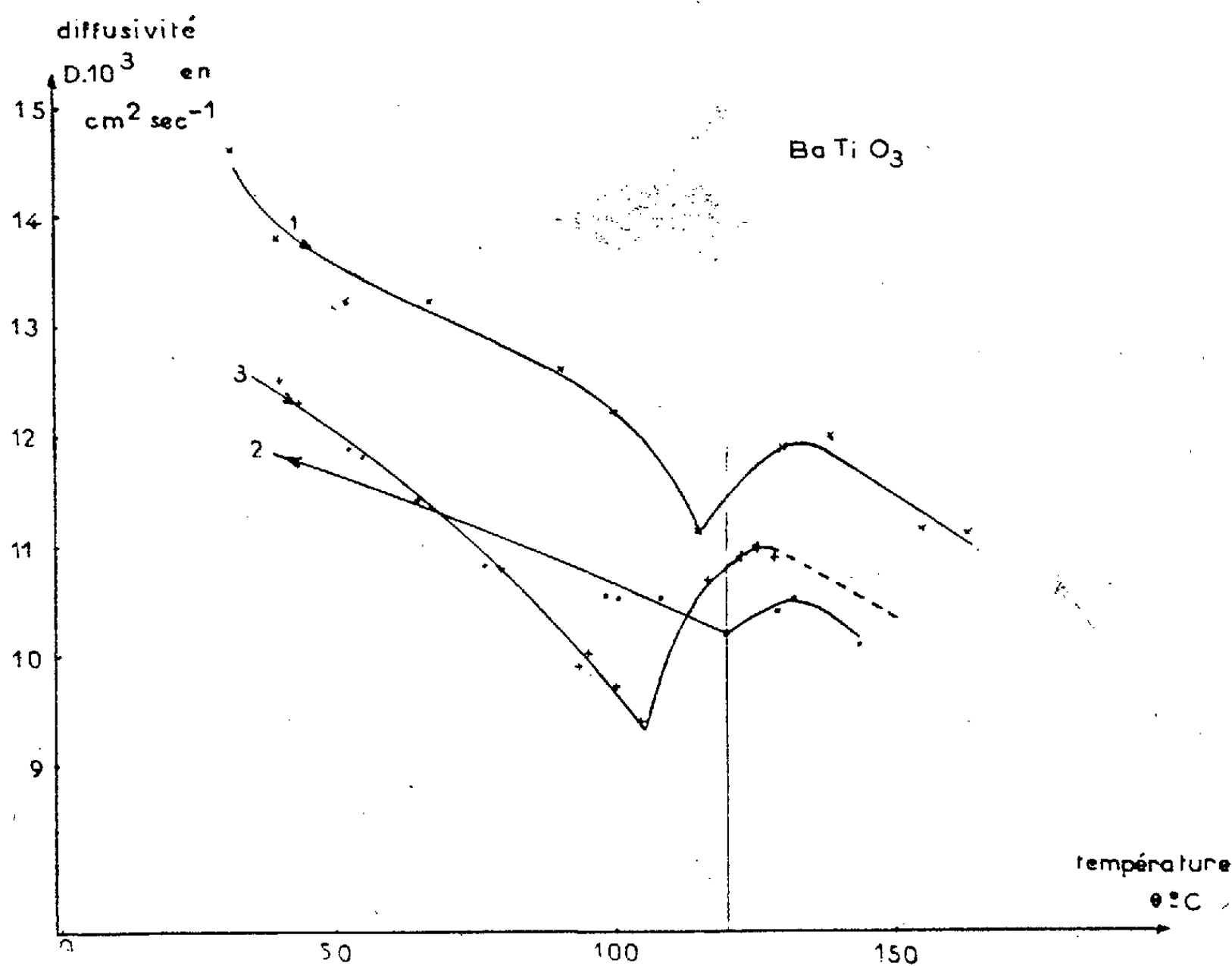


Fig. 2.

La composante alternative du courant thermoélectrique est enregistrée au moyen d'un suiveur de spot galvanométrique. La constante de diffusivité thermique déduite du rapport d'amplitude ou de phase des f. é. m. thermoélectriques sur les deux couples décroît avec la température comme le montre la figure 1. L'analyse harmonique permet de préciser les valeurs obtenues en introduisant des corrections de l'ordre de 6 % sur la valeur absolue de la mesure effectuée.

Les mesures ont été réalisées jusqu'à 600° C avec un thermocouple chromel-constantan et de 600 à 1 000° C avec un thermocouple chromel-alumel.

Nous n'avons mis en évidence aucune anomalie de variation du coefficient de diffusivité thermique dans la gamme de température prospectée.

Par sa faible conductivité électrique, d'une part, et ses multiples changements de phase au voisinage de la température ambiante, d'autre part,

le titanate de baryum est un matériau particulièrement favorable à une étude des variations de coefficient de diffusivité thermique liées aux transformations structurales. Les mesures de la constante diélectrique montrent, entre autres, un point de transition à 120°C correspondant à une transformation tétragonale \rightarrow cubique du réseau ⁽²⁾.

La courbe 1 de la figure 2 concerne des déterminations effectuées pour des températures croissantes sur un échantillon dont la face d'attaque a $3 \times 2,5\text{ cm}$. La courbe 2 correspond à des déterminations effectuées pour des températures décroissantes. La courbe 3 correspond à un nouvel essai pour des températures croissantes. Dans tous les cas, particulièrement pour les températures croissantes, on observe une remontée brusque de la valeur du coefficient de diffusivité thermique après la température de transition. Il semble cependant, compte tenu de la précision des mesures, qu'on mette en évidence un phénomène d'hystérésis inhérent, d'une part, aux traitements mécaniques antérieurs, d'autre part, aux traitements thermiques successifs de la céramique utilisée, y compris la première chauffe, nécessités par la mise en œuvre de la mesure.

La valeur expérimentale, soit $11.10^{-3}\text{ C. G. S.}$, n'est pas en accord avec celle qui peut être calculée à partir des déterminations de conductibilité calorifique de Stanley, S. Ballard et Mc Carthy ⁽³⁾ et de chaleur spécifique de Merz ⁽⁴⁾.

Il semble que les mesures du coefficient de diffusivité thermique soient assez précises pour déceler dans certains cas, des changements de structure de solide au cours d'un échauffement ou d'un refroidissement.

⁽¹⁾ L. SICARD, L. EYRAUD, G. MALECOT, J. ELSTON et CH. EYRAUD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2970; L. SICARD, L. EYRAUD et CH. EYRAUD, 2^e Conférence des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, A/Conf./15/P/1159 Genève, 1958.

⁽²⁾ L. EYRAUD, *Thèse*, Lyon, 1956.

⁽³⁾ STANLEY, S. BALLARD et KATHRYN A. MC CARTHY, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 375.

⁽⁴⁾ H. BLATTNER et W. MERZ, *Helv. Phys. Acta*, 21, 1948, p. 210.

(Centre de Troisième Cycle de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon, et Institut National des Sciences Appliquées.)

ÉLECTRICITÉ. — *Remarques sur quelques propriétés électriques de couches très minces de germanium.* Note de M. CLÉMENT UNY, transmise par M. Louis Néel.

Étude de l'évolution naturelle et des écarts à la loi d'Ohm présentés par des couches très minces de germanium réalisés sous vide.

Dans ce travail, j'ai entrepris d'étendre, aux couches minces de germanium, les études d'écarts à la loi d'Ohm déjà effectués sur des couches minces d'or, d'argent et de cuivre ⁽¹⁾, ⁽²⁾. La technique de projection sous vide de ces couches est celle déjà décrite ⁽¹⁾ : la couche mince de germanium est déposée par évaporation thermique sur un support de silice amorphe, dans un étroit sillon rectiligne séparant deux électrodes d'or suffisamment épaisses pour avoir une résistance négligeable. J'ai utilisé

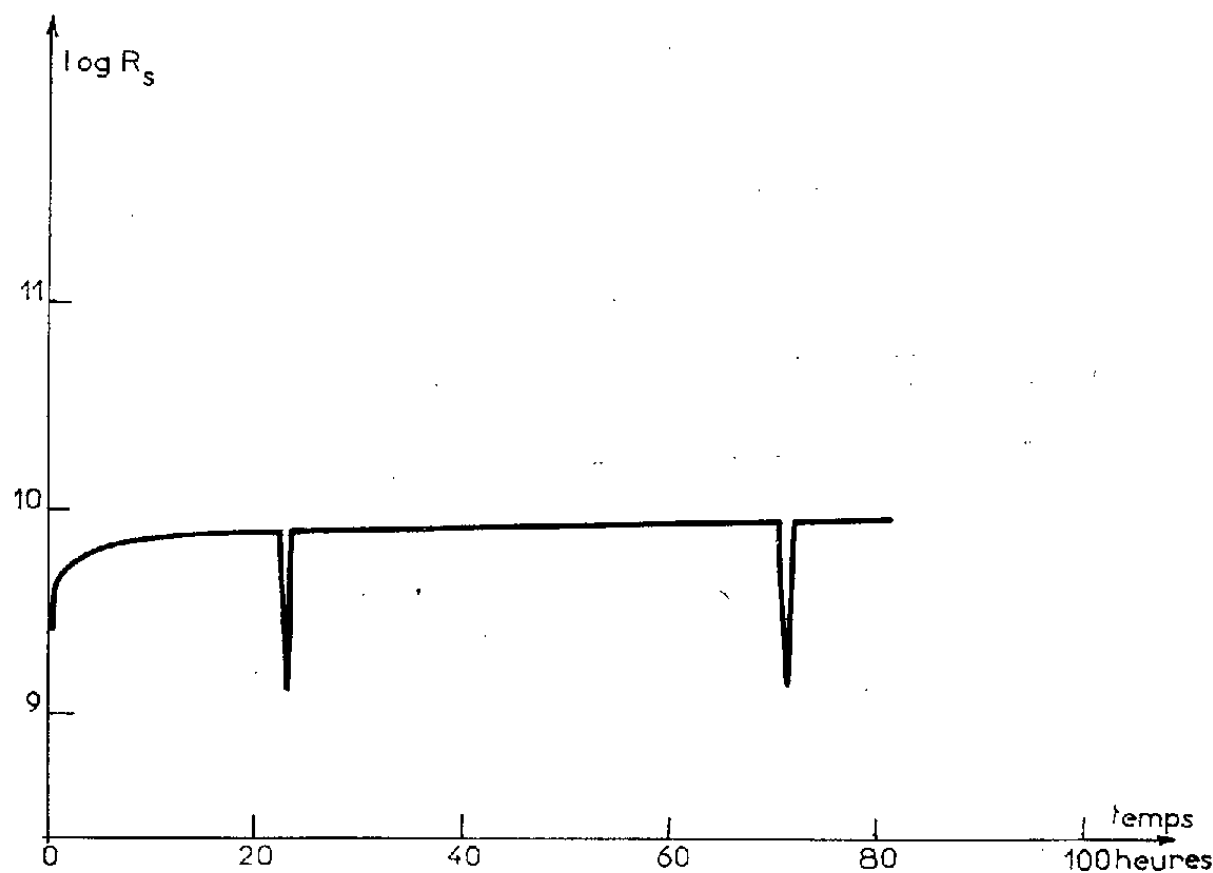


Fig. 1.

un sillon environ dix fois plus large (200μ) qu'au cours des expériences précédentes (20μ), pour éviter la présence éventuelle dans le sillon d'atomes du métal constituant les électrodes, ceux-ci pouvant jouer le rôle d'impuretés vis-à-vis du germanium et altérer ainsi sa conductibilité de façon importante. J'ai toujours vérifié, avant la projection de la couche mince, que la résistivité superficielle du sillon était très grande (elle a toujours été supérieure à $10^{14} \Omega$).

J'ai contrôlé la résistance des couches minces de germanium en cours de projection, à l'aide d'un multimesureur Lemouzy, permettant, la projection terminée, d'enregistrer graphiquement l'évolution naturelle de

ces couches au cours du temps; il a été ainsi possible de suivre pendant plusieurs jours et de façon continue, le vieillissement de ces dépôts (*fig. 1*).

Il a été constaté que : d'une part, la résistance variait moins au cours de l'évolution que pour les dépôts d'or et d'argent; d'autre part, qu'au

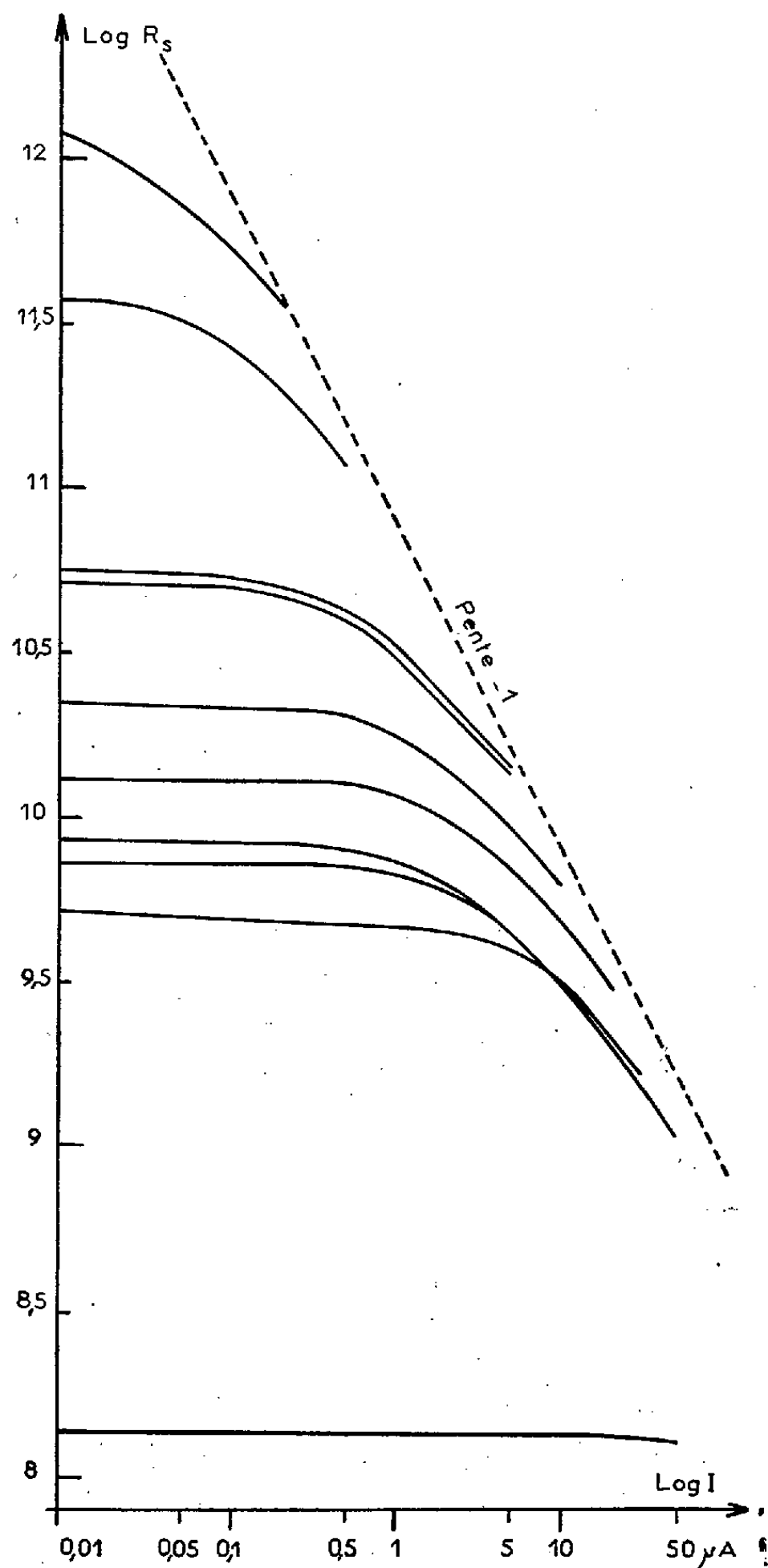


Fig. 2.

bout d'une dizaine d'heures après la projection, l'évolution était déjà suffisamment lente pour permettre d'effectuer des mesures d'écarts à la loi d'Ohm. Les couches étudiées avaient alors des résistivités superficielles allant de $R_s = 1,5 \cdot 10^{12} \Omega$ à $R_s = 1,5 \cdot 10^8 \Omega$.

La figure 2 représente les caractéristiques $\log R_s = f(\log I)$ qui montrent les écarts à la loi d'Ohm présentés par les différentes couches de germanium étudiées. Contrairement à ce que j'avais observé précédemment avec l'or et l'argent ⁽¹⁾, ⁽²⁾, les caractéristiques des couches minces de germanium sont parfaitement réversibles, même au cours du premier cycle d'une série de mesures [j'avais déjà constaté ⁽²⁾ que les dépôts de cuivre présentaient la même propriété]. Les caractéristiques correspondant aux différentes lames de germanium ont d'ailleurs toutes la même forme; elles peuvent se déduire l'une de l'autre par une translation, parallèlement à une droite de pente -1 ⁽³⁾. De plus, dans la partie descendante, elles ont une pente bien plus importante que celle présentée en général par les lames d'or, d'argent et de cuivre.

En résumé, les couches de germanium présentent, quant à leur stabilité et à la reproductibilité de forme de leurs caractéristiques, de plus grandes analogies avec les couches de cuivre qu'avec celles d'or ou d'argent.

Remarque. — On pourrait supposer que la résistance de ces couches minces est surtout localisée dans les deux contacts or-germanium, sur les deux bords du sillon. Il faudrait alors admettre que la tension appliquée à la lame (pouvant s'élever dans mes expériences, jusqu'à 3 000 V) se trouve principalement localisée dans ces contacts, ce qui est pratiquement impossible. On doit donc admettre, comme nous l'avons fait jusqu'ici, que la résistance totale est la résultante d'une multitude de contacts distribués en série et en parallèle dans tout le sillon.

⁽¹⁾ C. UNY et N. NIFONTOFF, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 906.

⁽²⁾ C. UNY, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1655.

⁽³⁾ N. NIFONTOFF et M. PERROT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 228.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Mesure de la durée de vie des porteurs créés dans le silicium par bombardement électronique.* Note (*) de M. **ANDRÉ VAPAILLE**, présentée par M. Louis de Broglie.

On présente une méthode de mesure de la durée de vie des porteurs créés par bombardement pulsé. On a pu observer : un seuil d'énergie pour la création de paires, une augmentation de la résistance d'un cristal Si *p* quasi intrinsèque (bombardement par des électrons peu accélérés) et la variation inhabituelle de la durée de vie d'un cristal Si *p* très résistant en fonction de la température.

1. APPAREILLAGE. — Le dispositif expérimental que nous avons réalisé comprend : un canon à électrons permettant d'obtenir un faisceau d'énergie comprise entre 5 et 40 keV et d'une intensité d'une dizaine de micro-ampères; une lentille électrostatique focalisant les électrons en un spot fin, sur l'échantillon étudié; un système de plaques déflectrices permettant de déplacer le spot à la surface du semi-conducteur et de pulser le bombardement; à cet effet une des plaques déflectrices est reliée à un générateur d'impulsions. Chaque impulsion fait tomber sur le cristal le faisceau qui, normalement, est intercepté par un écran métallique relié à la terre. Ce dispositif permet d'obtenir des durées de bombardement très bien définies variant entre 1 μ s et quelques millisecondes, le temps de manœuvre est bien inférieur à 0,1 μ s. L'échantillon semi-conducteur est placé dans un circuit générateur de courant constant, le signal recueilli à ses bornes, proportionnel à la variation du nombre de porteurs en excès, est amplifié puis observé sur l'écran d'un oscilloscope. On peut faire varier la température de l'échantillon entre -170° et la température ambiante.

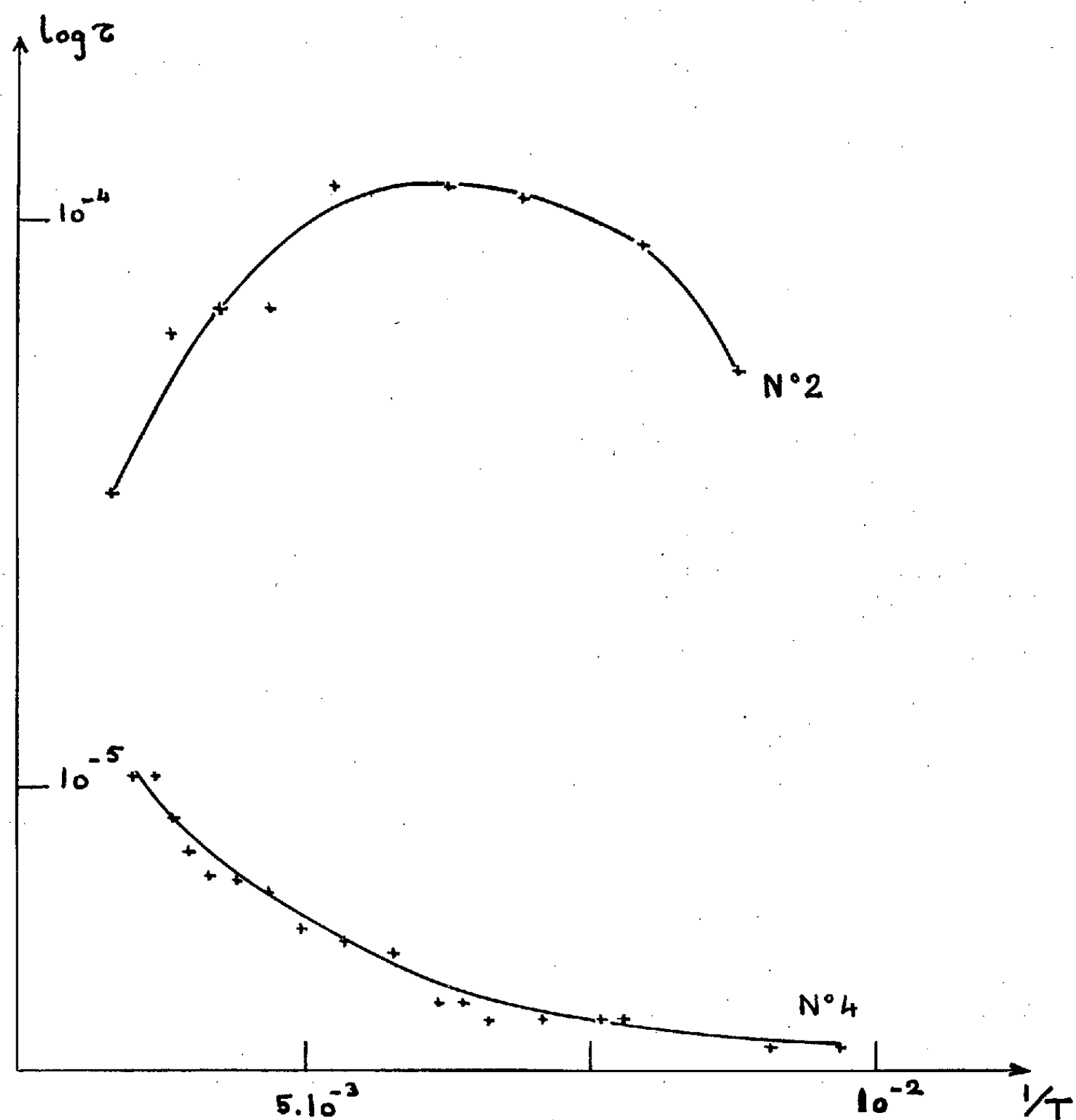
2. LES ÉCHANTILLONS. — Nos expériences ont porté jusqu'à présent sur quatre monocristaux de silicium, de caractéristiques suivantes :

	Type.	Résistivité.
n° 1.....	<i>p</i>	384 Ω .cm à 19°C
n° 2.....	<i>p</i>	576 » »
n° 3.....	<i>p</i>	215 » »
n° 4.....	<i>n</i>	10,6 » 18°C

3. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Dans nos expériences, aucun dommage n'était créé; en effet, d'après W. E. Spear ⁽¹⁾, il faut des électrons d'une énergie supérieure à 145 keV pour endommager le réseau cristallin du silicium. D'autre part, selon R. D. Evans ⁽²⁾, les profondeurs de pénétration seraient de 0,7, 2,9, 6,5 et 11,9 μ pour des électrons de 10, 20, 30 et 40 keV; les porteurs sont donc créés exclusivement à la surface du semi-conducteur. De plus certaines précautions doivent être prises en ce qui concerne l'intensité du courant constant traversant l'échantillon, pour éviter la dérive des porteurs hors du cristal avant leur recom-

binaison, et l'intensité du bombardement de façon que la densité des porteurs injectés reste petite devant la densité des porteurs à l'équilibre.

4. RÉSULTATS. — *a. Influence de l'énergie des électrons.* — En bombardant le cristal *p* n° 3 quasi intrinsèque avec des électrons d'énergies comprises entre 10 et 32 keV, on constate que pour des énergies inférieures à 15 keV la résistance du cristal *croît* sous l'effet du bombardement et



reprend, après bombardement, sa valeur primitive, en moins de $0,1 \mu s$ (limite du pouvoir séparateur de notre montage). Entre 15 et 20 keV, cet effet disparaît. Au-dessus de 20 keV la résistance du cristal est *diminuée* par bombardement du fait de la création de paires. De plus, pour des énergies supérieures à 15 keV, on peut mesurer après bombardement un temps de relaxation de l'ordre de la centaine de microsecondes. On peut interpréter ces observations de la manière suivante : les électrons d'énergie inférieure à 15 keV ne produiraient pas d'ionisation ; si l'on calcule l'énergie transférée à un atome de silicium par un électron de 15 keV, on

trouve 1,17 eV, valeur voisine de la largeur de la bande interdite; l'augmentation de résistance produite par les électrons d'énergie inférieure à 15 keV serait due à un effet de champ à la surface; si la surface du silicium est recouverte d'une couche d'oxyde de forte résistivité, le courant électronique dû au bombardement donne naissance à un champ électrique normal qui modifie la conduction du cristal par effet de surface ⁽³⁾, ⁽⁴⁾. L'augmentation de résistance du cristal serait due à la nature *n* de la surface de l'échantillon, ce qui est souvent le cas des semi-conducteurs de type *p*. La brièveté du temps de relaxation est compatible avec l'existence connue d'états de surfaces rapides.

La même expérience faite avec le cristal *n* n° 4 n'a pas permis d'observer de variations de résistivité du cristal par bombardement avec des électrons de faible énergie.

b. Influence de la température de l'échantillon. — La figure 1 représente le logarithme de la durée de vie τ en fonction de $1/T$ (inverse de la température absolue de l'échantillon) pour les deux cristaux n°s 2 et 4 — les mesures étaient faites avec un bombardement de 33 keV — la température variait entre -170 et $+20^{\circ}$ C. La courbe relative au silicium *n* peu résistant, a l'aspect classique ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾ : valeur constante de τ aux basses températures, croissance avec la température pour les températures plus élevées. De la pente de la courbe dans cette région on peut déduire, la position du niveau énergétique des centres de recombinaison par rapport à l'une des extrémités de la bande interdite, soit 0,028 eV.

Par contre, l'allure de la courbe relative au cristal silicium *p* quasi intrinsèque est très inhabituelle; quand la température croît, τ croît, passe par un maximum puis décroît. Nous ne sommes pas encore parvenu à interpréter cette allure, peut-être liée à l'évolution des états de surface.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) W. E. SPEAR, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 362.

(2) R. D. EVANS, *The Atomic Nucleus*, p. 625.

(3) H. C. MONTGOMERY et W. L. BROWN, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 865.

(4) A. MANY, *The physics and Chemistry of Solids*, 8, janvier 1959, p. 87.

(5) M. ZERBST et W. HEYWANG, *Halbleiter u. Phosphor* (Voir. *Intern. Koll. Garmisch Partenkirchen*, 1956).

(6) G. K. WERTHEIM, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1730.

(Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,
B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses, Seine.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur les phénomènes de bruit dans les cellules photovoltaïques au germanium.* Note de M. MAURICE TEBOUL, transmise par M. Louis Néel.

On mesure le bruit total dans les jonctions photovoltaïques au germanium en fonction de la polarisation et de l'éclairement. On compare les courbes obtenues aux courbes calculées, relatives au bruit de grenaille dans les mêmes conditions.

Dans deux Notes antérieures ⁽¹⁾, j'ai décrit une méthode de mesures permettant d'étudier le bruit de fond dans les cellules photovoltaïques et, en particulier, dans les jonctions photosensibles au germanium. Ce bruit dépend essentiellement de la polarisation de la cellule résultant de l'éclairement de la diode et de l'application supplémentaire d'une tension continue extérieure réglable. A polarisation égale, le bruit peut également varier avec l'éclairement. L'amplificateur de mesures utilisé a été perfectionné

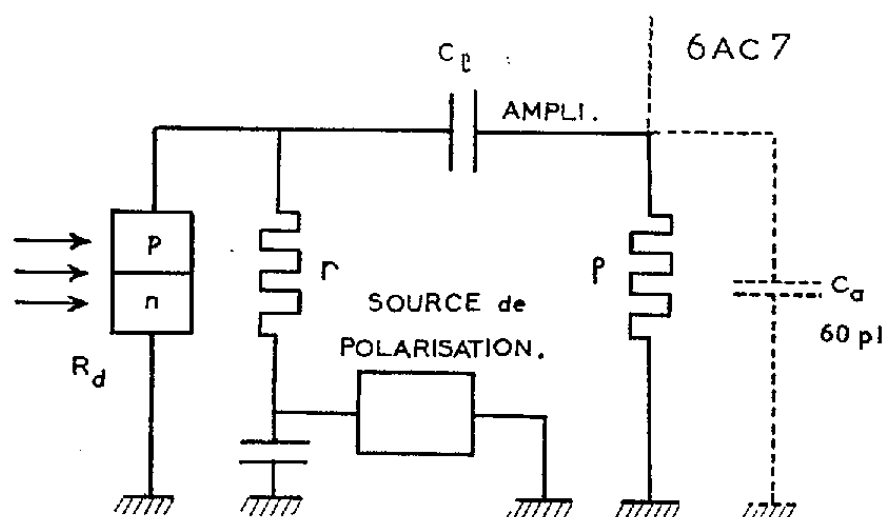


Fig. 1.

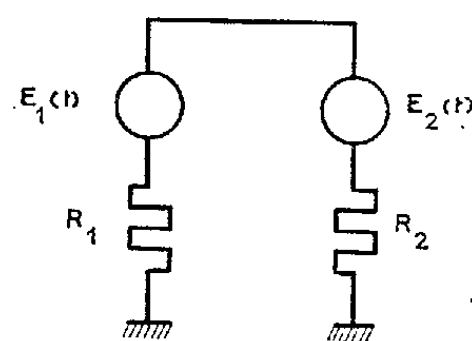


Fig. 2.

de façon à permettre l'étude des bruits, même très faibles, observés en général pour une jonction polarisée dans le sens direct. Le montage de la cellule, à l'entrée de l'amplificateur, est schématisé par la figure 1. Du point de vue du bruit, la cellule se trouve shuntée par la résistance \mathcal{R} , équivalente à l'ensemble de la résistance r et de la résistance d'entrée ρ de l'amplificateur (l'entrée a été étudiée de façon à rendre négligeables les effets des diverses capacités). On peut montrer rapidement que l'ensemble de deux sources de bruit en parallèle de f. é. m. aléatoires E_1 et E_2 et de résistances intérieures R_1 et R_2 est équivalent à une source unique de résistance $R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$ et dont la f. é. m. aurait une densité spectrale (d. s.) égale à

$$(1) \quad \overline{E_v^2} = \frac{\overline{E_{1,v}^2} R_2^2 + \overline{E_{2,v}^2} R_1^2}{(R_1 + R_2)^2}.$$

Ceci vaut pour les moyennes du second ordre quelle que soit la nature des deux f. é. m. de bruit (fig. 2).

Si \bar{v}_v^2 est la d. s. du bruit à l'entrée de l'amplificateur, on a, d'après (1),

$$(2) \quad \bar{E}_v^2 = \bar{v}_v^2 \left(\frac{R}{\mathcal{R}} + 1 \right)^2 - \bar{\varepsilon}_v^2 \left(\frac{R}{\mathcal{R}} \right)^2,$$

où $\varepsilon(t)$ et $E(t)$ sont les d. s. de bruit respectives dans la résistance shunt \mathcal{R} et dans la cellule. \mathcal{R} étant constituée par des résistances bobinées, $\varepsilon(t)$ représente uniquement un bruit d'agitation thermique : $\bar{\varepsilon}_v^2 = 4k\mathcal{R}T$. $E(t)$ est, au contraire, la résultante de plusieurs phénomènes :

- a. Bruit d'agitation thermique;
- b. Bruit de grenaille (shot effect). On sait que ces deux bruits résultent

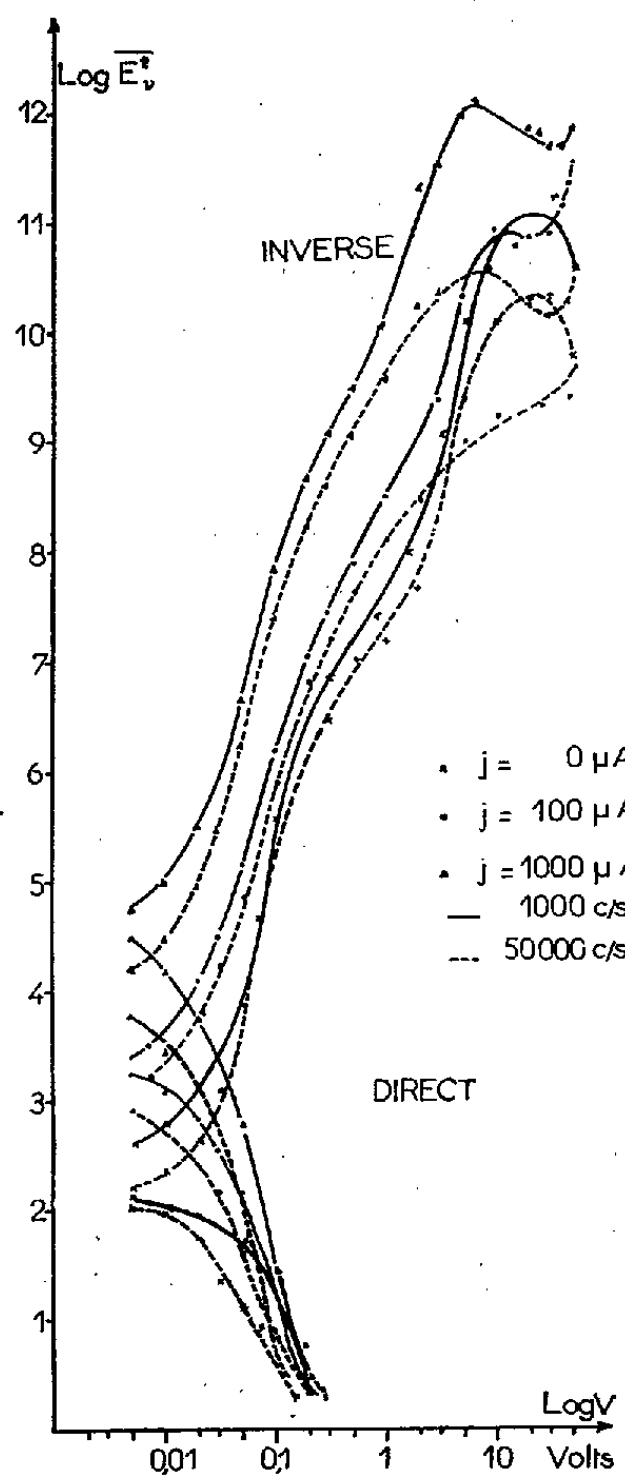


Fig. 3.

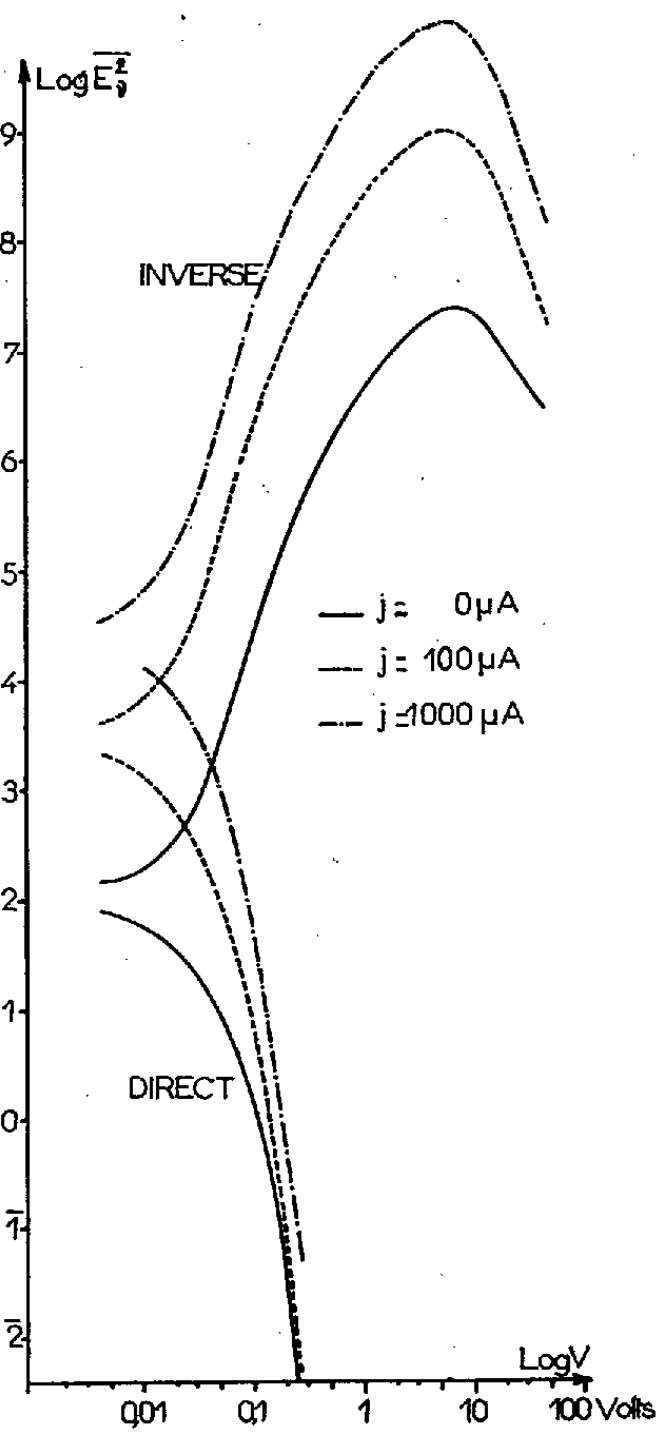


Fig. 4.

essentiellement de phénomènes de génération et de recombinaison des porteurs minoritaires au voisinage de la jonction et l'on peut les exprimer ⁽²⁾ par une relation commune de la forme

$$(3) \quad \bar{E}_{vgr}^2 = 4kR_dT \pm 2qR_d^2I$$

R_d étant la résistance dynamique de la jonction, I le courant qui la tra-

verse, les signes — et + correspondant respectivement aux polarisations directe et inverse);

c. Bruit de grenaille photonique dû aux fluctuations de génération supplémentaire des paires électron-trou donnant naissance au courant photoélectrique \mathcal{J} . Tous les bruits observés expérimentalement étant ramenés, dans mes calculs, à des bruits qui se manifestent aux bornes de la cellule en circuit ouvert (2), la d. s. du bruit de grenaille photonique s'écrit également, dans ces conditions,

$$(4) \quad \overline{E}_{\text{phot}}^2 = 2q \mathcal{J} R_d^2;$$

d. Bruit supplémentaire (bruit de modulation, effet de scintillation), encore assez mal connu et dont la d. s. varie comme $1/\nu$.

J'ai effectué, sur un certain nombre de cellules, des mesures de bruit à $(1\,000 \pm 15)$ c/s et à $(50\,000 \pm 15)$ c/s, pour divers éclairagements; j'ai fait varier, pour chaque éclairagement, la tension aux bornes de la cellule, dans les limites d'utilisation permises, à l'aide de la source de polarisation externe.

La figure 3 représente les courbes de la d. s. \overline{E}_v^2 du bruit total ainsi obtenu pour l'une des cellules étudiées à l'obscurité et pour des éclairagements correspondants à des courants photoélectriques \mathcal{J} (mesurés en court-circuit) de 100 et de 1 000 μA .

La figure 4 donne les courbes correspondantes, relatives au bruit de grenaille (normal + photonique), calculé d'après les relations (3) et (4).

Aux faibles polarisations, on observe, en comparant les systèmes de courbes des figures 3 et 4, que le bruit est, en grande partie, constitué par l'effet de grenaille. L'étude des spectres de bruit dans cette région montre cependant que l'effet de scintillation se manifeste quelque peu déjà vers 1 000 c/s. Ceci est confirmé par un léger écart entre les courbes à 1 000 et à 50 000 c/s de la figure 3.

Aux fortes polarisations directe et inverse, l'effet de scintillation devient, au contraire, prépondérant. Ceci est nettement visible sur les courbes « inverses » ci-dessus (les bruits à 1 000 et à 50 000 c/s sont approximativement dans un rapport 1/50, soit 1,7 en échelle logarithmique). J'ai également observé ce phénomène pour d'autres cellules au germanium, aux fortes polarisations directes.

Une étude ultérieure de telles courbes doit permettre de mieux préciser les caractéristiques des bruits supplémentaires.

(¹) M. TEBOUL et N. NIFONTOFF, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1631; 246, 1958, p. 2591.

(²) A. VAN DER ZIEL, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 46, n° 6, 1958, p. 1021.

(Institut d'Études Nucléaires d'Alger.)

DIELECTRIQUES. — *Obtention de liquides à grand pouvoir diélectrique et de grande résistivité.* Note (*) de M. NOËL FÉLICI, transmise par M. Louis Néel.

L'expérimentation scientifique et l'utilisation pratique des liquides polaires à grand pouvoir diélectrique est généralement difficile ou impossible en raison de leur excessive conductibilité. Tandis que les liquides non polaires, possédant un pouvoir diélectrique de 2 à 2,5, atteignent des résistivités qui vont de 10^{12} Ω .cm pour un état de grande pollution à 10^{19} Ω .cm après purification très soignée, les liquides fortement polaires comme l'acétone et le nitrobenzène (pouvoir diélectrique 24 et 36) dépassent difficilement quelque 10^6 Ω .cm. Des expériences extrêmement soignées ont permis à Carvalho (1) d'obtenir un échantillon d'acétone de $4 \cdot 10^9$ Ω .cm, mais ce résultat unique n'a jamais été reproduit, ni par Carvalho lui-même, ni par d'autres expérimentateurs. Bien au contraire, un travail plus récent (2) concluait à une formation spontanée d'ions dans le nitrobenzène, formation responsable de sa faible résistivité.

Cependant, le degré d'ionisation spontanée que permet de prévoir la théorie ionique de la cinétique des réactions organiques est beaucoup plus faible que celui répondant à une résistivité de 10^6 ou 10^7 Ω .cm. L'acétone, qui réagit modérément sur les métaux alcalins, doit être infiniment moins dissociée que l'eau pure, qui les attaque avec violence. Il est même permis de supposer que l'acétone pure doit contenir moins d'ions H^+ qu'une solution aqueuse de soude de pH 12, qui réagit beaucoup plus fortement sur le sodium. La résistivité de l'eau pure étant $2,5 \cdot 10^7$ Ω .cm à $20^\circ C$, celle de l'acétone doit être au moins 10^{11} ou 10^{12} Ω .cm. Le nitrobenzène, ne possédant aucun hydrogène mobile en α du groupe NO_2 , devrait manifester une résistivité encore plus grande.

Ces raisonnements qualitatifs conduisent à penser que la conductibilité mesurée jusqu'à présent est, dans tous les cas, la conséquence de pollutions électrolytiques qui ne peuvent être pratiquement éliminées par les moyens usuels de purification.

Cette conjecture est fortement étayée par les résultats obtenus en tentant de désioniser des liquides fortement polaires par des échangeurs d'ions organiques de synthèse :

Un mélange d'échangeur fortement acide à groupement sulfoné (Amberlite IR 120) et d'échangeur fortement basique à groupement aminé (Amberlite IR 400) est mis à macérer quelques jours dans de l'acétone industrielle, plusieurs fois renouvelée, afin de remplacer la plus grande partie de l'eau de gonflement par de l'acétone. Le mélange est ensuite placé dans une colonne de pyrex de 50 cm de hauteur et de 3 cm de diamètre, munie à sa partie inférieure d'une ampoule de mesure de 25 mm de diamètre, armée de deux électrodes de tungstène ou de platine. La résistivité est appré-

ciée par la lecture du courant traversant l'ampoule sous des tensions continues de 300 à 6000 V, le champ électrique appliqué au liquide étant compris entre 5 et 100 kV/cm. Le volume de liquide expérimenté est d'environ 600 à 700 cm³, la vitesse d'écoulement 1 à 2 cm³/s. Après épuisement, le liquide est recyclé à l'abri de l'air par une pression d'hydrogène ou d'azote.

L'acétone industrielle, dont la résistivité est d'environ $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, donne, après quelques cycles, 10^9 à $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Le liquide jaunit assez rapidement, laissant supposer une dissolution partielle de l'échangeur. Si l'on renouvelle l'acétone, on constate chaque fois une amélioration sensible de la résistivité, qui atteint, dans des cas favorables, 3 à $5 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Ce fait montre que l'échangeur est parfaitement capable de fixer les impuretés initiales de l'acétone, mais qu'il introduit en revanche dans le liquide d'autres impuretés sur lesquelles il n'a que peu d'action. Ces autres impuretés sont très probablement des fragments de la macromolécule résineuse, qui ne peuvent que très difficilement être fixés par l'échangeur de fonction opposée. Il est en effet connu que les gros ions organiques sont difficiles à éliminer, car ils ne peuvent guère pénétrer dans le réseau pour atteindre les sites d'échange. Le renouvellement répété de l'acétone réalise un « lavage » de l'échangeur qui fait disparaître une partie de ces fragments. On constate d'ailleurs que les échangeurs qui ont déjà longuement travaillé (dans l'eau), et subi la régénération, jaunissent moins le liquide et donnent de meilleures résistivités que les échangeurs neufs, bien que la vitesse d'échange soit beaucoup plus grande pour ces derniers.

En remplaçant l'acétone par du nitrobenzène, on a obtenu régulièrement pendant plusieurs jours $3 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$.

Les liquides ainsi purifiés conservent leur résistivité pendant un temps qui va de quelques minutes pour l'acétone à quelques heures pour le nitrobenzène, mais le simple fait d'y plonger une lame métallique souillée par le contact des doigts ramène en quelques secondes leur résistivité à $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$.

Les facteurs limitant la résistivité sont manifestement la présence d'une importante quantité d'eau et la dissolution partielle de l'échangeur, de telle sorte que de nouveaux progrès substantiels sont probablement possibles. Même dans son état actuel, le procédé peut rendre des services pour l'étude ou la mise en œuvre de la biréfringence électrique, de la résonance magnétique, des condensateurs ou des générateurs électrostatiques. Dans ce dernier cas, la présence dans l'interstice d'un diélectrique fluide de grande permittivité correspond, selon le principe de dualité, à celle à l'extérieur de l'interstice d'un milieu magnétique de grande perméabilité. On aurait ainsi l'analogie dualistique du fer, avec toutes les conséquences théoriques et pratiques qui en découlent.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(¹) CARVALLO, *Ann. Phys.*, 9^e série, 2, 1914, p. 210.

(²) ECK, *Ann. Phys.*, 12^e série, 4, 1949, p. 37.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.)

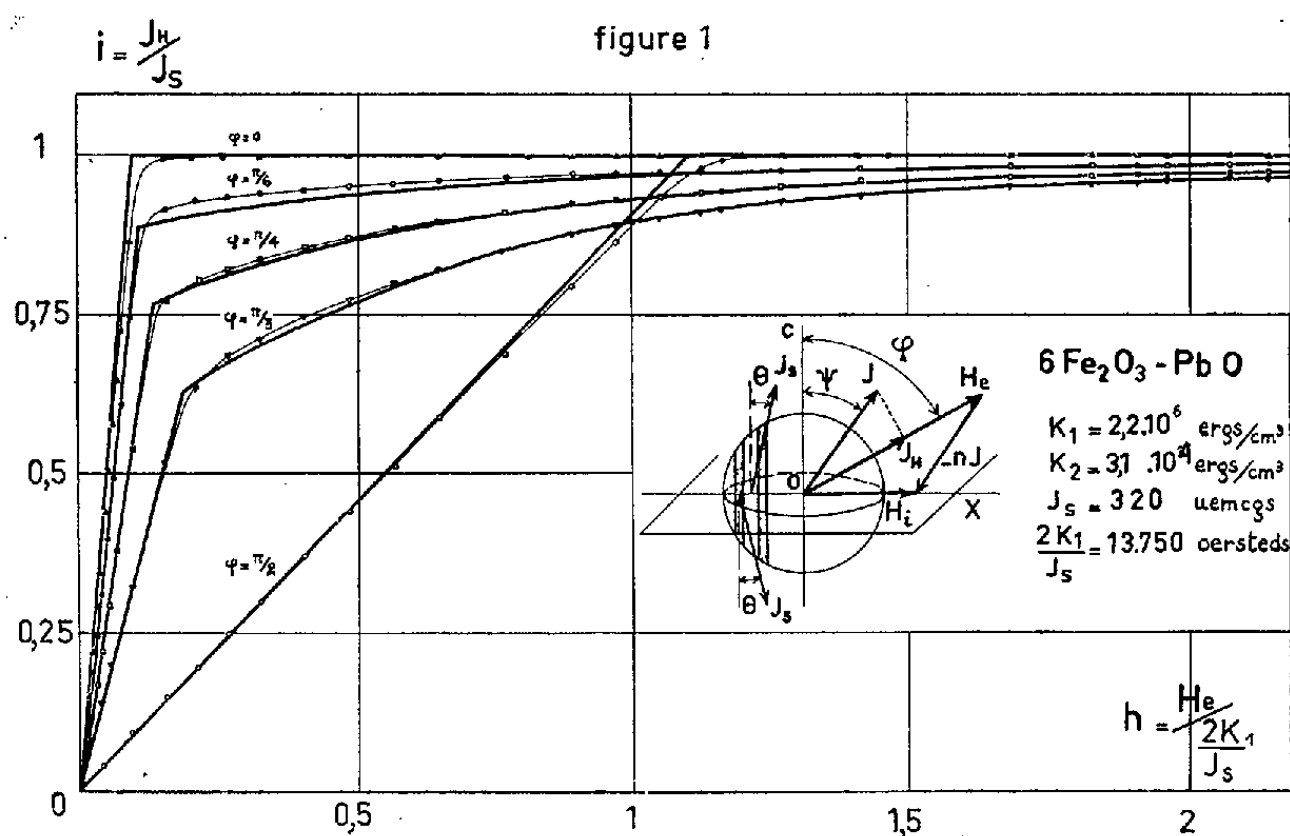
MAGNÉTISME. — *Sur la variation de l'aimantation d'un monocristal de $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ en fonction du champ.* Note (*) de MM. **RENÉ PAUTHENET** et **GUY RIMET**, transmise par M. Louis Néel.

On montre, en prenant $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ comme exemple, que les lois de variation de l'aimantation d'un monocristal de substance uniaxe, sous l'action d'un champ progressivement croissant, s'interprètent par le mécanisme d'aimantation de deux, puis une phase de domaines élémentaires.

Nous étudions ici le processus d'aimantation d'un monocristal de $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$. Ce composé est isomorphe de la magnéto-plombite naturelle $\text{Pb}(\text{Fe}, \text{Mn})_{12}\text{O}_{19}$ ⁽¹⁾; il cristallise dans le système hexagonal; ses paramètres sont $a = 5,877 \text{ \AA}$ et $c = 23,02 \text{ \AA}$. Les valeurs des moments à saturation absolue de ces composés s'interprètent dans le cadre de la théorie du ferrimagnétisme ⁽²⁾, ⁽³⁾. Pour cette étude, nous avons utilisé un des nombreux monocristaux de $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ qui se forment lors de la préparation de monocristaux de ferrites grenats par la méthode de Nielsen ⁽⁴⁾. Notre échantillon a été taillé en forme de sphère d'environ 5,5 mm de diamètre. L'axe c est de facile aimantation ⁽²⁾, ⁽⁵⁾; le plan de base est de difficile aimantation; nous n'y avons observé aucune anisotropie de l'aimantation, pour un champ appliqué de l'ordre de 10 000 Oe, d'amplitude constante et d'orientation variable. Désignons (*fig. 1*) par φ l'angle du champ extérieur H_e avec l'axe c , par θ l'angle du vecteur intensité d'aimantation spontanée J_s avec l'axe c et par OX un axe de difficile aimantation dans le plan de base, parallèle à la projection du champ extérieur sur ce plan. Nous avons mesuré, à la température ambiante de 19° C, dans des champs extérieurs, jusqu'à 30 000 Oe et pour différents angles φ , la variation de la composante J_H , suivant le champ extérieur H_e , de l'intensité d'aimantation résultante J de la substance (*fig. 1*). Les résultats expérimentaux peuvent être résumés comme suit : Pour $\varphi = 0$, l'aimantation J_H commence par croître proportionnellement à H_e avec une susceptibilité égale à l'inverse du coefficient de champ démagnétisant $n = 4\pi/3$ de notre échantillon sphérique; à partir d'un champ de l'ordre de 1350 Oe, l'aimantation est constante et égale à l'aimantation spontanée J_s ; sa valeur numérique est de 320 u. é. m/cm³. Pour $\varphi = \pi/2$, on peut considérer en première approximation que la variation de J_H est proportionnelle à celle du champ extérieur jusqu'à une valeur de celui-ci de l'ordre de 15 000 Oe, à partir de laquelle J_H reste constante et égale à J_s . Cette allure de courbe est caractéristique de la variation d'aimantation d'une substance uniaxe, pour un champ appliqué perpendiculairement à l'axe de facile aimantation, lorsque dans l'expression de l'énergie magnéto-cristalline $K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta$, le terme K_2 est négligeable devant K_1 . On peut, du reste, déterminer K_1 et K_2 en portant sur un graphique la

variation de H_e/J en fonction de J^2 ; on montre en effet ⁽⁶⁾ que, si l'on néglige l'énergie de tensions internes, la courbe est une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à $n + 2K_1/J_s^2$ et la pente à $4K_2/J_s^4$; on en déduit $K_1 = 2,2 \cdot 10^6$ ergs/cm³ et $K_2 = 3,1 \cdot 10^4$ ergs/cm³. On vérifie que K_2 est de l'ordre du centième de K_1 . Pour une valeur intermédiaire de φ , l'aimantation J_n est nulle dans un champ nul, croît proportionnellement avec H_e jusqu'à une valeur H_s de celui-ci, au-delà duquel, après un changement de pente, la courbe de variation a l'allure d'une loi d'approche à la saturation. Ce comportement particulier ne peut être interprété complètement par le mécanisme simple de rotation de l'aimantation spontanée.

L. Néel nous suggéra alors d'essayer d'expliquer ces résultats en utili-



sant le concept de *phases* qui lui permit de rendre compte avec succès des propriétés magnétiques des cristaux de fer ⁽⁷⁾ et de pyrrhotine ⁽⁸⁾. Il est probable qu'à l'intérieur du cristal, supposé pur et non déformé, les domaines élémentaires ont la forme de feuillets plans parallèles à l'axe c . En l'absence de champ, les aimantations spontanées de deux domaines successifs sont le long de l'axe c , mais dans des directions opposées; on peut ainsi diviser l'ensemble des domaines élémentaires en deux catégories distinctes, ou phases, constituées chacune de l'ensemble des domaines, dont les aimantations spontanées sont de même sens. Faisons croître H_e à partir de zéro en conservant l'angle φ constant; par déplacement de parois, le volume de l'une des phases augmentera aux dépens de l'autre; les aimantations spontanées tendront à s'aligner dans le sens de H_e , elles tourneront d'un angle θ à partir de l'axe c (*fig. 1*); l'aimantation résultante J sera telle que le champ intérieur \vec{H}_i , égal à $\vec{H}_e - n\vec{J}$, soit parallèle à OX pour que les deux phases puissent posséder la même valeur du potentiel thermodynamique et subsister en équilibre en présence l'une de l'autre. Les aimantations spontanées des deux phases sont alors

symétriques par rapport à OX et possèdent la même projection J_x sur cet axe. Si l'on admet que les couplages magnétocristallins sont suffisamment bien représentés par le terme d'énergie $K_1 \sin^2 \theta$, leur action est équivalente à celle d'un champ structural ⁽⁹⁾, démagnétisant, parallèle à OX, d'expression $-NJ_x$ avec $N = 2K_1/J_s^2$. En étudiant l'équilibre de l'aimantation sous l'effet de ces divers champs, on montre ⁽⁸⁾ que pour des valeurs du champ extérieur H_e inférieures à

$$H_s = J_s \frac{1}{\sqrt{\frac{\cos^2 \varphi}{n^2} + \frac{\sin^2 \varphi}{(n+N)^2}}},$$

les deux phases coexistent dans la substance; l'aimantation résultante J fait avec l'axe c un angle ψ constant, donné par $\operatorname{tg} \psi = n \operatorname{tg} \varphi / (N + n)$; l'aimantation $J_{||}$ est proportionnelle à H_e ; on définit une susceptibilité χ égale à $(n + N \cos^2 \varphi) / [n(n + N)]$, qui prend les valeurs particulières de $1/n$ pour $\varphi = 0$ et $1/(N + n)$ pour $\varphi = \pi/2$. Pour des valeurs de H_e supérieures ou égales à H_s , l'ensemble des domaines élémentaires ne forme plus qu'une seule phase. La variation d'aimantation $J_{||}$ est alors due uniquement à la rotation de l'aimantation spontanée; elle se calcule au moyen des relations suivantes ⁽¹⁰⁾ :

$$\sin 2\theta = \frac{H_e J_s}{K_1} \sin(\varphi - \theta) \quad \text{et} \quad J_{||} = J_s \cos(\varphi - \theta).$$

Sur la figure, sont représentées les variations expérimentales de l'aimantation réduite $i = J_{||}/J_s$ en fonction du champ réduit $h = H_e/(2K_1/J_s)$; les courbes en trait fort sont celles calculées par les méthodes exposées ci-dessus. L'écart maximum entre les deux courbes est inférieur à 4 %; il est meilleur que le pour-cent dans un grand intervalle de champ. Cet ensemble de courbes rend compte du processus d'aimantation, à toute température, d'échantillons en forme de sphère de substances monocristallines uniaxes.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

⁽¹⁾ V. ADELSKÖLD, *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi*, 12 A, n° 29, 1, 1938.

⁽²⁾ J. J. WENT, G. W. RATHENAU, E. W. GORTER et G. W. OOSTERHOUT, *Philips Technical Review*, 13, 1952, p. 194-208.

⁽³⁾ E. F. BERTAUT, A. DESCHAMPS, R. PAUTHENET et S. PICKART, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 404.

⁽⁴⁾ J. W. NIELSEN et E. F. DEARBORN, *J. Phys. Chem. Solids*, 5, 1958, p. 202.

⁽⁵⁾ G. VILLERS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2973.

⁽⁶⁾ W. SUCKSMITH et J. E. THOMPSON, *Proc. Roy. Soc.*, 225, 1954, p. 362.

⁽⁷⁾ L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 5, 1944, p. 241.

⁽⁸⁾ L. NÉEL, *Colloque National de Magnétisme*, Strasbourg, 6-10 juillet 1957.

⁽⁹⁾ P. WEISS, *J. Phys. Rad.*, 4, 1905, p. 469 et 829.

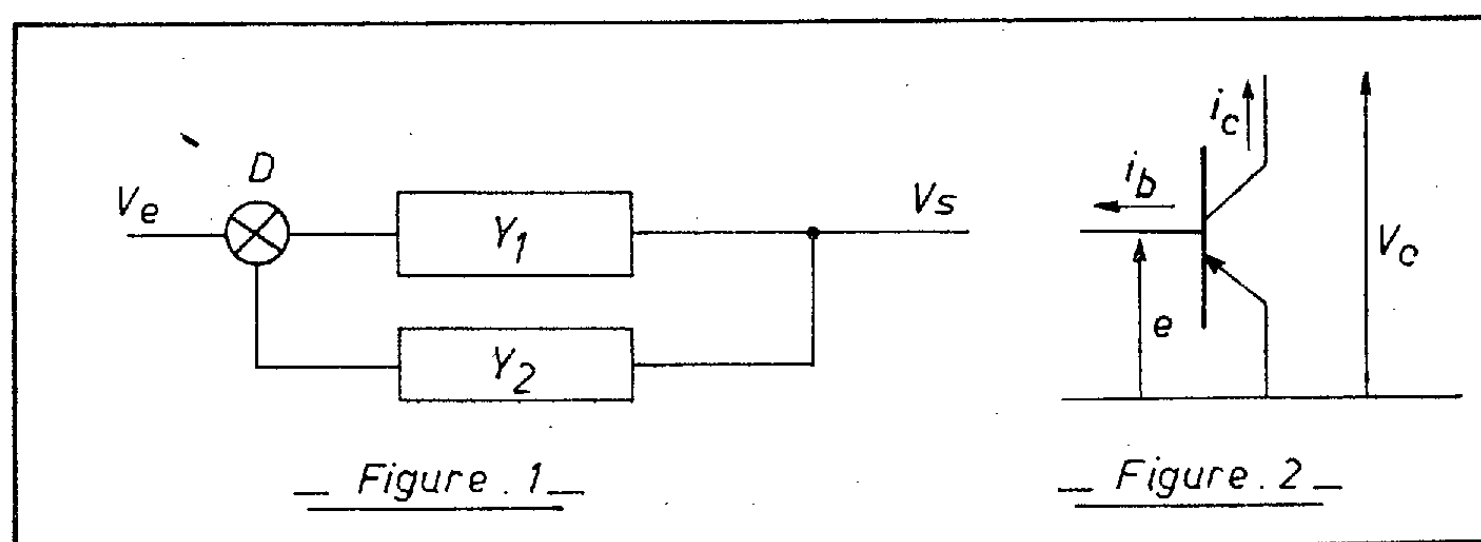
⁽¹⁰⁾ V. S. GIRON et R. PAUTHENET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 368.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.)

ÉLECTRONIQUE. — *Compensation de l'effet de température sur la tension de référence d'alimentations stabilisées à transistors.* Note (*) de MM. ÉTIENNE CASSIGNOL, PIERRE CHAUSSON, GEORGES GIRALT et JEAN-CLAUDE POLISSET, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs indiquent quelques méthodes susceptibles de limiter, voire d'annuler la dérive du point de fonctionnement des alimentations stabilisées à transistors, celles-ci étant particulièrement sensibles à l'influence de la température.

Les stabilisateurs de tension et de courant à transistor que nous avons étudiés ⁽¹⁾ peuvent toujours être représentés par le schéma bloc général d'un système à contre-réaction (*fig. 1*).



Les perturbations dues à la variation de la température ambiante θ ne sont sensibles et appréciables que sur la tension de la source de référence de l'alimentation d'une part, et sur le système détecteur d'écart D , d'autre part.

La tension de référence qui conditionne la stabilité du régulateur comprend deux termes, l'un V_r correspondant à la source de référence proprement dite, l'autre e correspondant à la tension de l'espace base-émetteur du premier transistor qui joue le rôle de détecteur d'écart. Il y a donc lieu, quand on se propose de compenser l'effet de température, de s'assurer que la somme $V_r + e = V_e$ est parfaitement constante en fonction de cette grandeur.

Nous avons alors procédé à une série d'essais destinés à déterminer le gradient de tension en fonction de la température de la plupart des éléments utilisés comme sources de référence (tableau I) ainsi que de l'espace base-émetteur des transistors couramment employés comme préamplificateurs. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.

Ces résultats permettent de proposer plusieurs solutions assurant la compensation de l'effet de température.

On peut tout d'abord réduire la variation possible de la tension V_e en blindant thermiquement la cellule « tension de référence ».

Cette solution qui assure une inertie thermique élevée de l'ensemble ne saurait être utilisée seule quand on se propose la réalisation d'une alimentation à haute stabilité. Il est alors nécessaire de prévoir une thermostatisation correcte ce qui est délicat à obtenir, puisqu'il faudra atteindre une régularisation de la température à mieux que 0,05° C.

L'examen des résultats des tableaux ci-dessus suggère cependant une autre solution beaucoup plus élégante. On constate, en effet, que les gradients de variation de la tension en fonction de la température θ présentent des signes contraires pour les deux éléments qui constituent la

TABLEAU I.

Source de référence.							
Diodes Zener.				Piles.			
Type...	13 Z 4.	15 Z 4.	16 Z 4.	17 Z 4.	Leclanché 1,5 V blindée.	Mazda 4,5 V Lublan.	Mallory au mercure RM 450.
Tension (V).....	6,620 à 20°3	9,614 à 20°3	11,769 à 20°3	13,483 à 20°3	1,745 à 21°	4,858 à 21°5	1,3514 à 20°2
Variation due à la tem- pérature (mV/°C)...	2,63	5,71	8,55	10,27	0,34	1,29	0,05
Variation relative (‰).	0,4	0,6	0,72	0,76	0,20	0,26	0,04

TABLEAU II.

Transistors étudiés.							
Grandeur étudiée...	OC 70.	OC 71.	OC 72.	665 TI.	690 TI.	965 TI.	2N188A.
Δe (mV/°C).....	-2,38	-2,36	-2,19	-2,37	-2,43	-2,40	-2,41
$\Delta(i_b + i_\sigma)$ (μ A/°C).....	-0,19	-0,26	-0,13	-0,22	-0,50	-0,19	-0,41
i_σ (à 20°C) (μ A)	0,58	1,65	1,01	2,30	2,70	3,20	3,50
Variation de température $\Delta\theta$ en °C pour doubler i_σ ...	9,7	7,4	8	7,3	7,6	8,2	8

Conditions de l'étude (fig. 2) :
 $V_c = Cte = 0,5 \text{ V } (\pm 1 \text{ mV}), \quad i_c = Cte = 1 \text{ mA } (\pm 0,04 \text{ } \mu\text{A}).$

Intervalle de température considéré : 5 à 40° C.

cellule tension V_c .
Il suffit alors de choisir la source de référence de telle sorte que le gradient de tension de l'élément V_r soit aussi proche que possible de celui de l'espace base-émetteur du premier transistor.
On peut remarquer dans le tableau II combien les variations de e en fonction de la température sont en valeur absolue semblables (limites de dispersion constatée : 2,15 à 2,50 mV/°C).
Dans le tableau ne figurent que des transistors au germanium, les mesures faites sur un lot de transistors au silicium laissent prévoir des résultats tout à fait comparables du point de vue qui nous intéresse [pour le type THP 106 :

$-2,10 < \Delta e < -2,40 \text{ mV/}^\circ\text{C}$, $-0,10 < \Delta(i_b + i_\sigma) < -0,40 \text{ } \mu\text{A/}^\circ\text{C}$].

Il convient de souligner pour être complet que les termes $\Delta(i_b + i_\sigma)$ et les variations du courant de saturation i_σ peuvent présenter une influence importante lorsque le potentiomètre comparateur est de résistance élevée.

En effet, on doit considérer comme faisant partie de la tension de référence V_e la tension $i_b(R_e + R_s)$, R_s étant la résistance de la source, R_e la résistance équivalente du potentiomètre comparateur.

La condition à réaliser lorsque la température varie est alors

$$\Delta V_r + \Delta e + (R_e + R_s) \Delta i_b = 0$$

i_σ varie exponentiellement et devra, par conséquent, être compensé par diode.

Nos expériences nous ont prouvé que, une fois les variations de i_σ compensées, il subsiste encore une dérive importante

$$\partial_0(i_b + i_\sigma) = \text{Cte.}$$

Celle-ci pourra être compensée séparément ou incluse dans le bilan

$$\Delta V_r + \Delta e + (R_e + R_s) \Delta(i_b + i_\sigma) = 0.$$

Les résultats obtenus en appliquant les principes décrits dans cette Note sur les alimentations stabilisées étudiées se sont avérés très remarquables, la dérive due à la variation de température étant de l'ordre de $1/100\,000^\circ$ par degré centigrade.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) E. CASSIGNOL et G. GIRALT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1020; E. CASSIGNOL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1401; E. CASSIGNOL et G. GIRALT, *Mesures*, juillet et août 1958; E. CASSIGNOL, G. GIRALT et J. LAGASSE, Brevet d'invention C. N. R. S., n° P. V. 797.163.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Bipartition d'un faisceau de particules par un biprisme électrostatique.* Note (*) de M. ALBERT SEPTIER, présentée par M. Louis de Broglie.

Après avoir donné une méthode de calcul de la déviation d'un faisceau dans un biprisme électrostatique, nous montrons que la bipartition du faisceau incident et la séparation des faisceaux émergents s'effectuent sans déformation.

DÉFINITION. — Comme en optique classique un biprisme est un système à symétrie cylindrique qui permet d'obtenir deux faisceaux à partir d'une source unique et de leur communiquer des déviations de sens opposé. Nous n'envisagerons que les biprismes électrostatiques symétriques (fig. 1). Un tel système S comporte : une électrode cylindrique T_1 portée au potentiel Φ_1 , parallèle à l'axe Oz du plan de symétrie xOz de l'ensemble, et deux

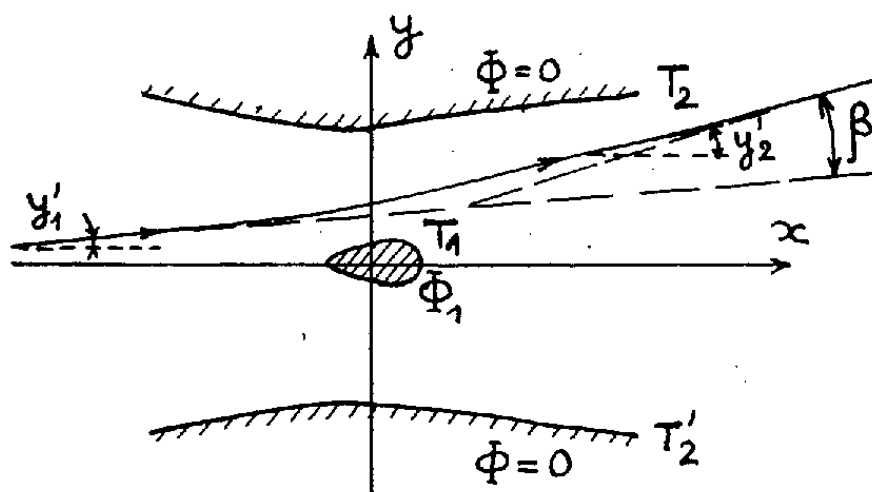


Fig. 1.

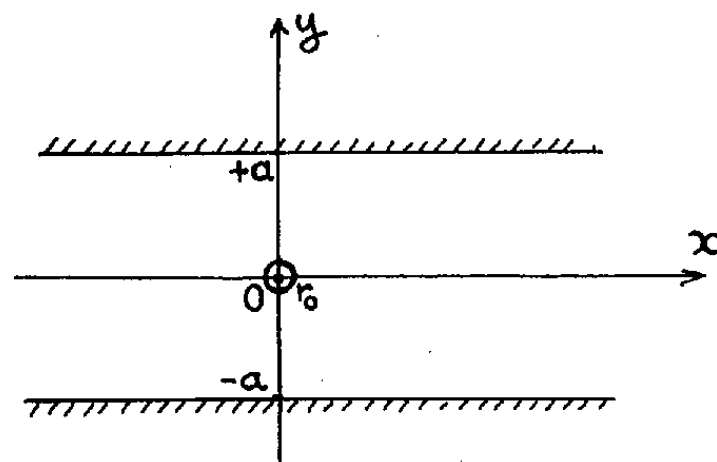


Fig. 2.

électrodes identiques T_2 et T_2' reliées à la masse ($\Phi_2 = 0$).

Un biprisme de ce type a été utilisé par Möllenstedt ⁽¹⁾ et Fert ⁽²⁾ pour renouveler avec des électrons les expériences d'interférences de Fresnel.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES PRISMES ÉLECTROSTATIQUES. — On peut définir ici des fonctions potentiel $\Phi(x, y)$ et flux $\Psi(x, y)$ telles que les composantes E_x et E_y du champ électrique soient données par les relations

$$(1) \quad E_x = -\frac{\partial \Phi}{\partial x} = -\frac{\partial \Psi}{\partial y} \quad \text{et} \quad E_y = -\frac{\partial \Phi}{\partial y} = \frac{\partial \Psi}{\partial x}$$

Soit une particule incidente, dont la trajectoire est peu inclinée sur Ox (pente y_1' à l'entrée) et d'énergie cinétique $e\Phi_0$. Si l'on reste dans le domaine des faibles déviations et si Φ_1 est faible devant Φ_0 , la vitesse longitudinale reste pratiquement constante; on peut écrire

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{E_y}{2\Phi_0^*} \quad \text{avec} \quad \Phi_0^* = \Phi_0 \frac{1 + \frac{e\Phi_0}{2m_0 c^2}}{1 + \frac{e\Phi_0}{m_0 c^2}},$$

$$(2) \quad \beta = y_2' - y_1' = \frac{1}{2\Phi_0^*} \int_{-\infty}^{\infty} E_y dx = \frac{1}{2\Phi_0^*}$$

soit, d'après (1) :

$$(3) \quad \beta = \frac{1}{2\Phi_0^*} [\Psi]_{x=-\infty}^{x=+\infty}.$$

Il est donc inutile de calculer l'expression de E_y pour déterminer la sensibilité de S. Si l'on définit une densité linéaire de flux : $d\psi = E_y dx$, le flux total entre T_1 et T_2 exprimé par I, est indépendant de la cote y : en optique de Gauss, S sera purement déviateur et dénué d'aberrations.

ÉTUDE D'UN BIPRISME SIMPLE : FIL ENTRE DEUX PLANS (fig. 2). — 1. Expression de Φ et Ψ . — Pour un fil de rayon infiniment petit, il est

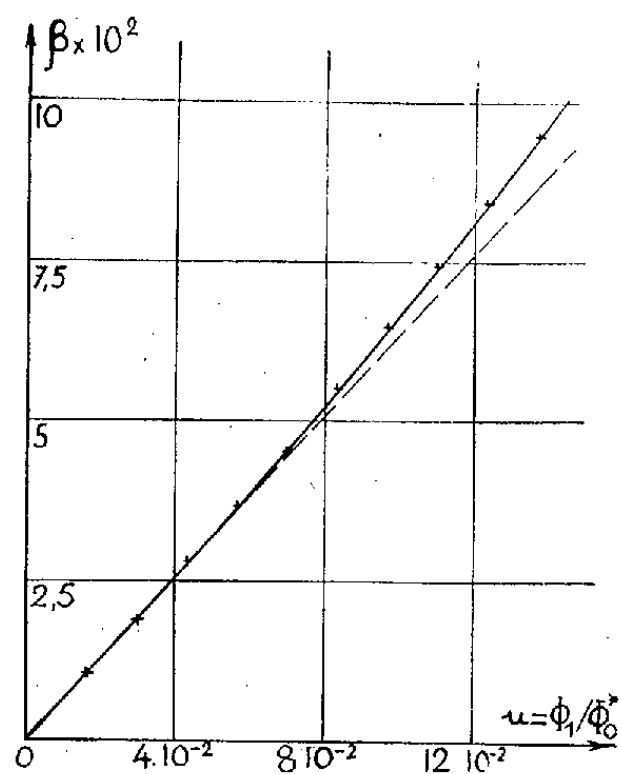


Fig. 3.

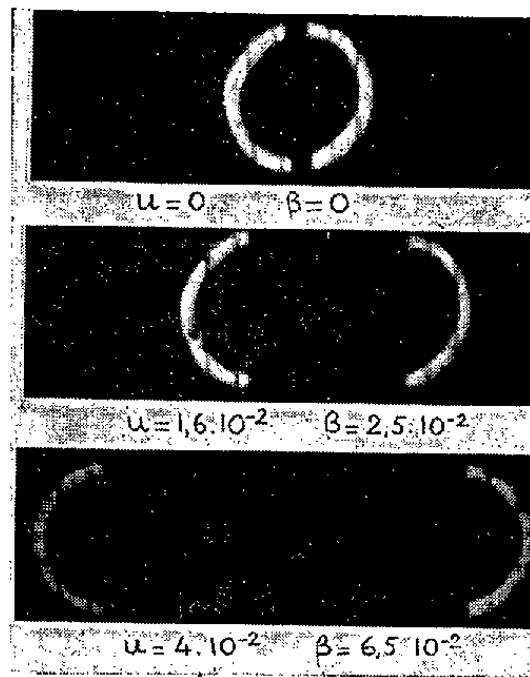


Fig. 4.

possible de calculer Φ et Ψ en tous points ⁽³⁾. Avec le système de coordonnées de la figure 2, on obtient

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi(x, y) &= \frac{K}{2} \cdot \text{Log} \frac{\text{ch} \frac{\pi x}{a} - \cos \frac{\pi y}{a}}{\text{ch} \frac{\pi x}{a} + \cos \frac{\pi y}{a}}, \\ \Psi(x, y) &= -K \text{ arc tg} \frac{\text{sh} \frac{\pi x}{a}}{\sin \frac{\pi y}{a}}. \end{aligned} \right.$$

Au voisinage de l'origine

$$\Phi(x, y) = K \text{ Log} \frac{\pi r}{2a}, \quad \text{avec } r = \sqrt{x^2 + y^2}.$$

Les équipotentiels sont des cylindres circulaires et l'on peut en matérialiser une par une tige métallique de rayon r_0 , portée au potentiel Φ_1 . On a alors

$$(5) \quad K = \frac{\Phi_1}{\text{Log} \frac{\pi r_0}{2a}}$$

On peut tirer E_x et E_y de (5), mais la déviation s'exprime directement grâce à (3)

$$(6) \quad \beta = - \frac{\pi}{\text{Log} \frac{\pi r_0}{2a}} \frac{1}{2} \frac{\Phi_1}{\Phi_0^*}$$

ou

$$(7) \quad \beta = - \pi E_0 r_0$$

si E_0 désigne le champ électrique à la surface du fil. (7) exprime bien la totalité du flux traversant la surface du fil faisant face à T_2 et β est indépendant de y . Pour un même champ E_0 , on retrouverait la même valeur de β dans le cas où T_2 et T'_2 sont rejetées à l'infini.

2. *Expériences.* — Un tel biprisme S_1 ($r_0 = 1$ mm, $a = 20$ mm) a été essayé avec des électrons de 30 kV : un faisceau incident creux abordait S_1 , se partageait en deux, et allait frapper un écran E , où l'on pouvait mesurer la déviation β ; celle-ci varie linéairement avec $u = \Phi_1/\Phi_0^*$, jusque vers $\beta = 4 \cdot 10^{-2}$ (fig. 3), puis plus vite que ne l'indique la théorie simplifiée; mais jusque vers $\beta = 10^{-1}$ on n'observe aucune déformation des faisceaux émergents. La déviation mesurée dans la zone linéaire est $\beta \neq 0,62 u$, alors que (7) donne $\beta = 0,61 u$.

ACCROISSEMENT DE LA SENSIBILITÉ. — Pour obtenir avec des particules de quelques MeV une déviation de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$, la valeur trop élevée de Φ_1 dans S_1 entraînerait des claquages. On accroît la sensibilité en augmentant la longueur utile du biprisme, en remplaçant le fil unique par une plaque plane de longueur l (système S_2), ou une grille de pas b (système S_3) formée de fils parallèles à Oz placés sur Ox . Nous avons obtenu, avec S_2 ($l = 52$ mm, $a = 20$ mm),

$$\beta = 2,3 u$$

et avec S_3 (trois fils de rayon $r_0 = 1$ mm, $b = 25$ mm, $a = 20$ mm),

$$\beta = 1,5 u$$

(le système S_3 est préférable, car il entraîne une perte de particules plus faible que S_2 lorsque le faisceau incident contient des trajectoires légèrement convergentes).

La figure 4 montre l'évolution des faisceaux émergents issus de S_3 lorsque u varie. L'ombre d'une grille placée avant S_3 sur le trajet du faisceau incident permet de mieux contrôler que la déviation s'effectue sans déformation.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) G. MÖLLENSTEDT, *Z. Phys.*, 145, 1956, p. 377.

(2) J. FAGET et C. FERT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2028.

(3) E. DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, 1953, p. 312.

(Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,
B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses, Seine.)

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'absorption infrarouge de monocristaux d'hydroxyde de lithium monohydraté.* Note (*) de M^{lle} ÉLISABETH DROUARD, présentée par M. Jean Lecomte.

Les résultats obtenus confirment que la liaison OH est parallèle à l'axe \vec{c} et donnent aussi des indications sur la position de la molécule d'eau.

Dans des monocristaux de quelques centimètres cubes, présentant des parties limpides, on a pu tailler des lames d'orientation connue et d'épaisseur très faible (de l'ordre du 1/100^e de millimètre ou moins). En utilisant un rayonnement infrarouge polarisé, on a pu étudier le spectre d'absorption de LiOH, H₂O dans différentes directions du cristal.

Le cristal étant monoclinique, les lames ont été taillées parallèlement à l'axe binaire. Pour les étudier, on plaçait l'axe binaire verticalement. En polarisant verticalement, on obtenait le spectre d'absorption dans la direction de l'axe binaire \vec{b} , et en polarisant horizontalement, on obtenait le spectre d'absorption dans la direction de l'intersection de la lame avec le plan (\vec{a}, \vec{c}) . On pouvait aussi mesurer le spectre d'absorption dans des directions voisines en inclinant la lame sur le faisceau infrarouge par rotation de son support autour d'un axe parallèle à l'axe binaire.

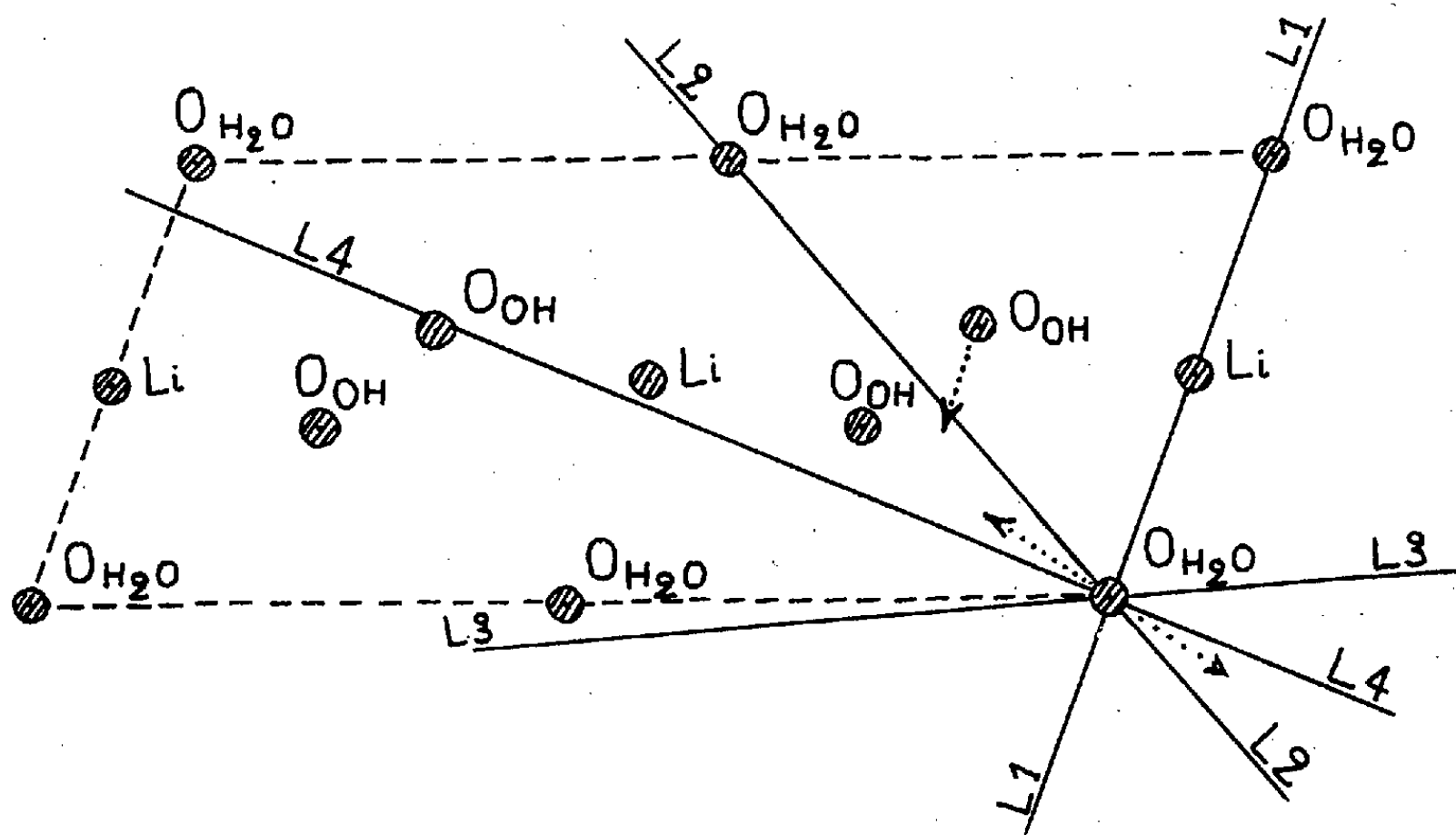
Une des lames a été taillée suivant le plan (\vec{b}, \vec{c}) , deux autres à 60° environ de la première, et une quatrième perpendiculairement à l'axe \vec{c} . La figure 1 donne la projection d'une maille du cristal sur le plan (\vec{a}, \vec{c}) avec l'indication des directions des quatre lames. Les flèches indiquent les hypothèses faites sur les directions des liaisons OH.

Le spectre d'absorption présente, vers 3 570 cm⁻¹, une bande fine, très sensible aux variations d'orientation, et intense dans certaines directions, qu'on peut attribuer à la vibration OH; elle disparaît d'ailleurs, lorsque la lame est carbonatée. Cette bande n'apparaît pas lorsque le rayonnement se trouve polarisé parallèlement à l'axe \vec{b} . Lorsqu'il est polarisé perpendiculairement à \vec{b} , elle reste intense pour la lame L₁, varie lorsqu'on incline les lames L₂ et L₃, n'apparaît pas lorsque la lame L₄ est perpendiculaire au rayonnement, mais apparaît de façon symétrique, lorsqu'on l'incline de part et d'autre de cette position. Tout ceci confirme que la liaison OH est parallèle à l'axe \vec{c} (à la précision des expériences près).

Vers 3 000 cm⁻¹, on observe des bandes qu'on peut attribuer à l'eau. Leur interprétation est un peu moins facile, parce qu'elles sont beaucoup plus larges que la bande OH, et surtout parce qu'elles se trouvent au voisinage des bandes d'absorption de l'ester-wax, avec lequel les lames sont collées sur leur support de chlorure de sodium.

Il semble que la bande correspondant à la vibration antisymétrique soit située entre $3\,100$ et $3\,200\text{ cm}^{-1}$, la bande correspondant à la vibration symétrique vers $2\,800\text{ cm}^{-1}$. Vers $2\,500\text{ cm}^{-1}$, on observe aussi une bande pas très forte, qui s'interprète peut-être par une fréquence de combinaison, et dont l'intensité varie de la même manière que celle de la bande antisymétrique.

La bande symétrique n'a été observée que sur des courbes obtenues avec un rayonnement polarisé parallèlement à l'axe binaire, pour des lames très minces et non carbonatées; résultat conforme à l'hypothèse selon laquelle



l'axe binaire de la molécule d'eau est parallèle à l'axe binaire du cristal.

La bande antisymétrique apparaît très intense pour les lames L_2 et L_4 . Pour la lame L_1 , on observe un minimum d'intensité (quasi-disparition) en l'inclinant de 15° du côté de la lame L_3 ; compte tenu de la réfraction dans le cristal (dont les indices ont été trouvés voisins de 1,45, 1,49 et 1,53), cet angle doit être diminué d'environ 5° . La projection de la molécule d'eau sur le plan (\vec{a}, \vec{c}) ferait donc un angle de 10° environ avec la perpendiculaire à l'axe \vec{c} . Cette position se montre assez voisine de l'orientation correspondant à l'hypothèse selon laquelle les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau sont attirés par les atomes d'oxygène les plus proches.

Les résultats obtenus demeurent en assez bon accord avec les hypothèses faites précédemment sur la structure du cristal ⁽¹⁾. Nous nous proposons d'étudier de plus près les conditions expérimentales, ce qui pourrait conduire à de petites corrections — qui permettront peut-être d'expliquer qu'on ait ici des écarts de quelques degrés entre les orientations théoriques et expérimentales.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) M^{lle} E. DROUARD, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 68.

SPECTROSCOPIE. — *Étude du dichroïsme infrarouge de solutions de macromolécules orientées par un champ électrique.* Note (*) de M. GÉRARD SPACH, transmise par M. Gabriel Foëx.

Les molécules de poly-L- γ -glutamate de benzyle en solution dans le chloroforme ou le dioxane sont orientées par un champ électrique. L'étude du dichroïsme infrarouge de ces solutions permet de préciser la structure du polymère et de l'identifier à la forme α mise en évidence sur des films étirés.

L'utilisation du rayonnement infrarouge polarisé est une technique particulièrement fructueuse pour l'étude de cristaux ou de macromolécules orientées à l'état solide; elle fournit en effet d'importants renseignements sur la direction de certaines liaisons de valence par rapport aux axes cristallographiques.

L'étude du dichroïsme infrarouge de molécules ayant en solution une orientation privilégiée doit permettre de caractériser la direction de liaisons par rapport à la direction d'orientation.

De telles expériences ont été réalisées en orientant des molécules de poly-L- γ -glutamate de benzyle dans un écoulement présentant un fort gradient de vitesse ⁽¹⁾.

Il est aussi possible d'utiliser un champ électrique, lorsque les molécules sont douées d'une forte anisotropie électrique ou portent un moment permanent.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption sur un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 21, à double faisceau dont les polariseurs sont formés par une pile de six plaques de chlorure d'argent.

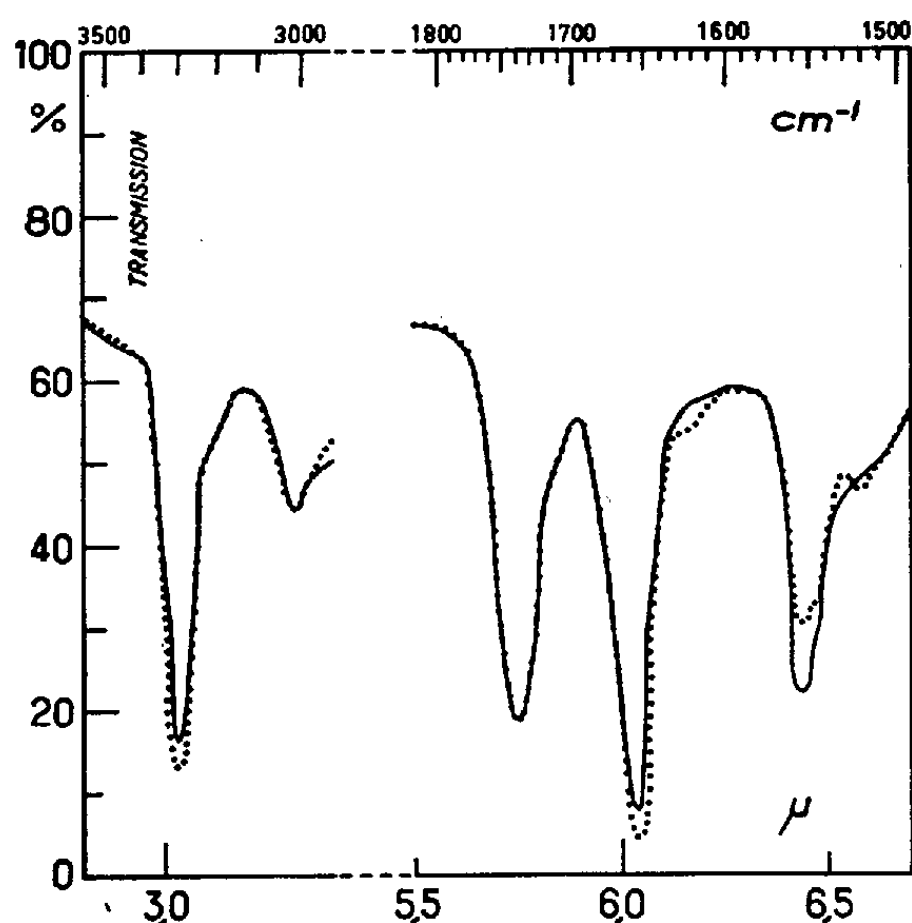
Nous avons utilisé du chlorure de sodium pour monter, avec la collaboration de M. Kopff, une cuve d'absorption, la forte résistivité de ce matériau ($\rho = 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$) lui permettant de supporter des tensions élevées. Deux plaquettes de sel gemme enserrant un joint de téflon d'épaisseur 0,1 mm dans lequel est pratiquée une ouverture rectangulaire destinée à contenir la solution. Sur les bords de cette fenêtre sont repliées deux feuilles métalliques très minces servant d'électrodes; elles ont 20 mm de long et sont distantes de quelques millimètres. Un générateur fournit aux bornes de la cellule une tension continue, variable entre 0 et 5 000 V.

Un échantillon de poly-L- γ -glutamate de benzyle en solution dans le chloroforme ou le dioxane à des concentrations de 2 à 3 % a été étudié par cette méthode. La masse moléculaire moyenne en poids, mesurée par diffusion de la lumière, était de 360 000. Ce polypeptide se présente dans les solvants indiqués sous forme de bâtonnets possédant un moment électrique dirigé suivant le grand axe ⁽²⁾.

La figure montre deux spectres d'absorption enregistrés en présence ou en absence de champ électrique, la direction de celui-ci étant parallèle au vecteur électrique du rayonnement. Dans ces conditions, on ne peut

pas mesurer le rapport dichroïque, rapport des densités optiques pour deux directions perpendiculaires de la lumière polarisée, mais uniquement l'augmentation ou la diminution d'absorption due à l'orientation des molécules.

Lorsque l'axe des bâtonnets tend à s'orienter parallèlement au vecteur électrique du rayonnement, les bandes correspondant aux vibrations de valence des liaisons NH associées ($3\,300\text{ cm}^{-1}$) et CO amide I ($1\,655\text{ cm}^{-1}$),



Tracé continu : spectre d'absorption du poly-L- γ -glutamate de benzyle en solution dans le chloroforme, en absence de champ électrique.

Tracé en pointillé : spectre obtenu en appliquant un champ de $15\,000\text{ V.cm}^{-1}$.

La direction du champ électrique est parallèle au vecteur électrique du faisceau incident.

deviennent plus intenses; celle de la vibration complexe amide II ($1\,550\text{ cm}^{-1}$) diminue d'intensité et celle de la vibration de valence de la liaison C=O ester ($1\,730\text{ cm}^{-1}$) est peu affectée.

L'effet enregistré est faible et ne permet guère de mesures quantitatives. Les variations d'absorption peuvent cependant être interprétées sans ambiguïté, car elles sont comparables à celles qu'on observe avec le polymère de forme α étiré en films ⁽³⁾.

Ces résultats confirment à nouveau que le poly-L- γ -glutamate de benzyle, de haut poids moléculaire, conserve, lorsqu'il est dissous dans des solvants appropriés, la structure α de l'état solide.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(1) G. R. BIRD et E. R. BLOUT, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 798; G. R. BIRD, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 1155; G. R. BIRD, PARRISH et E. R. BLOUT, *Rev. Sc. Instr.*, 29, 1958, p. 305.

(2) I. TINOCO Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4336.

(3) E. J. AMBROSE et A. ELLIOTT, *Proc. Roy. Soc.*, A 205, 1951, p. 47.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'absorption de l'acide acétique et de son ester méthylique dans l'infrarouge lointain.* Note (*) de MM. **VINCENZO LORENZELLI** et **KARL DIETER MÖLLER**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres d'absorption de l'acide acétique et de l'acétate de méthyle ont été étudiés entre 15 et 50 μ . On a pu établir une nouvelle limite supérieure (200 cm^{-1}) pour les fréquences des oscillations de torsion dans ces composés, et faire une attribution complète des basses fréquences.

1. Nous avons mesuré les spectres d'absorption de l'acide acétique et de l'acétate de méthyle avec les mêmes appareils (deux spectrographes à prisme CsBr et CsI et un à réseau) et dans les mêmes conditions que nous avons employées pour l'acide formique et son ester méthylique dans une Note précédente ⁽¹⁾.

Les deux composés étaient des produits commerciaux d'un degré de pureté très élevé : en particulier, l'acide ne contenait pas d'eau.

Dans ce cas, le pouvoir de résolution de notre appareil à réseau ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) n'a pas été suffisant pour résoudre la structure fine des bandes. Ce résultat s'explique par l'importance des moments d'inertie ayant comme conséquence un resserrement dans l'espacement des raies.

Le spectre de l'acide acétique jusqu'à 25 μ avait été obtenu par J. K. Wilmschurst ⁽²⁾ qui a fait une attribution complète des fréquences fondamentales, excepté les deux vibrations de torsion C—C et C—O, de classe A, qu'il situe en dessous de 400 cm^{-1} . Le spectre de l'acétate de méthyle a été donné, avec celui d'un grand nombre d'autres esters, par J. Lecomte et, plus tard, par H. W. Thompson et P. Torkington ⁽³⁾. Plus récemment, M. Corval et J. Lecomte ⁽³⁾ ont étudié l'acétate de méthyle et le composé correspondant perdeutééré jusqu'à 300 cm^{-1} .

2. Nous n'avons pu mettre en évidence aucune absorption de l'acide acétique entre 20 et 50 μ . On peut donc modifier la limite maximum de 400 cm^{-1} proposée par Wilmschurst pour les fréquences de torsion H, C—C et O—H dans ce composé, et établir la nouvelle limite à 200 cm^{-1} .

Dans le tableau suivant nous avons établi la liste de toutes les oscillations de basse fréquence qu'on peut prévoir pour l'acétate de méthyle, ainsi que pour l'acide acétique et le formiate de méthyle.

On remarque que la fréquence de l'oscillation de déformation OCO reste pratiquement la même dans les trois composés. Elle est seulement un peu plus faible dans les esters par rapport à l'acide acétique : ce qui provient, sans doute, de la substitution de l'hydrogène par le groupement méthylique.

La méthylation produit ainsi un déplacement sensible des oscillations de rotation plane : elles sont beaucoup plus écartées dans l'acétate de méthyle que dans l'acide correspondant.

Oscillation.	CH ₃ COOH ₃ . Nos résultats (cm ⁻¹).	CH ₃ COOH. Wilmshurst (2) (cm ⁻¹).	HCOOCH ₃ . Nos résultats (1) (cm ⁻¹).
Déform. OCO.....	646 (*), (**)	654	640
Rot. plane CO ₂ A''.....	613 (*), (**)	582	-
» » CO ₂ A'.....	433 (*)	536	-
Déform. COC.....	305	-	327
Torsion H ₃ C—C.....	< 200	< 200	-
» O—CH ₃	< 200	-	< 200
» O—H.....	-	< 200	-

(*) Déjà signalée par Thomson et Torkington (4).

(**) Déjà signalée par M. Corval et J. Lecomte (5).

Pour la bande à 305 cm⁻¹ dans l'acétate, il nous semble qu'il n'y ait aucun doute pour qu'elle corresponde à la bande à 327 cm⁻¹ du formiate de méthyle, que nous avons précédemment attribuée à la déformation COC (1).

Les interprétations précédentes s'accordent bien avec les conclusions que M^{me} Corval et J. Lecomte ont tirées de leurs recherches relativement aux basses fréquences.

Il reste à signaler qu'aucune des oscillations de torsion à prévoir, ne tombe au-dessus de 50 μ; nous nous proposons donc d'étudier la région entre 50 et 100 μ quand une modification du spectrographe à réseau actuellement à notre disposition lui permettra d'atteindre cette région du spectre.

(*) Séance du 15 juillet 1959.

(1) V. LORENZELLI et K. D. MÖLLER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 520.

(2) J. K. WILMSHURST, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 1171.

(3) J. LECOMTE, *J. Phys. Rad.*, 3, 1942, p. 193.

(4) H. W. THOMPSON et P. TORKINGTON, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 640.

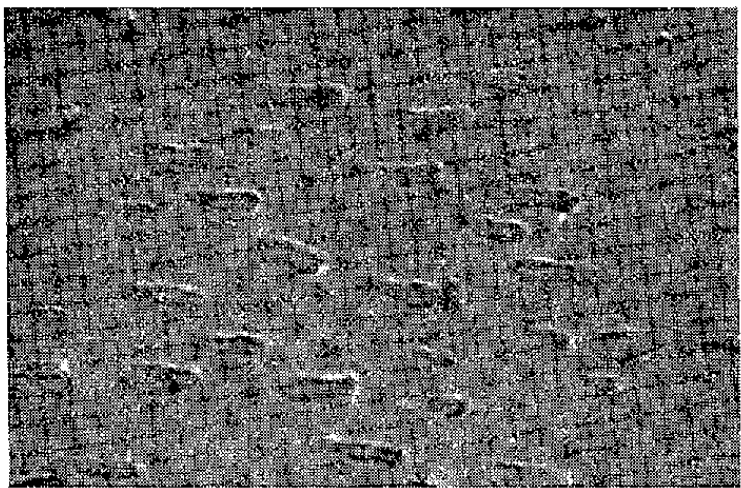
(5) M. CORVAL et J. LECOMTE, *Mikrochimica Acta*, 1955, p. 25.

(Laboratoire de Recherches Physiques, Sorbonne.)

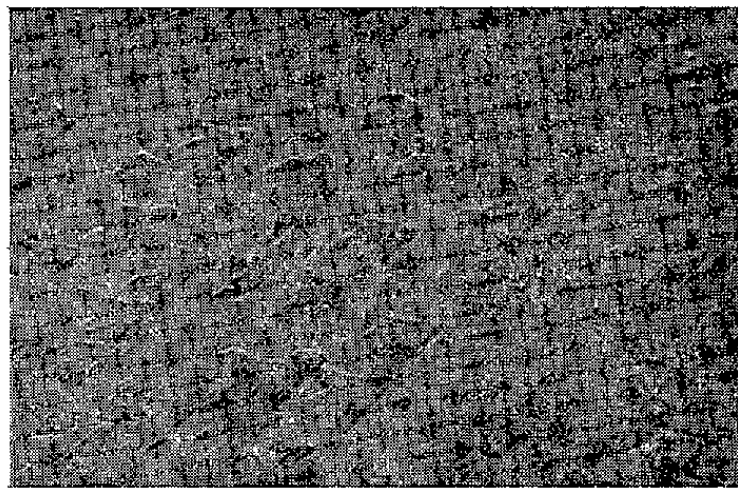
PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Remarques sur l'oxydation, après traitement thermique, des surfaces de germanium orientées suivant un plan (111).*
Note de M^{me} LÉONE Gouskov, transmise par M. Louis Néel.

Des figures de corrosion par oxydation semblent avoir été obtenues sur des faces (111) de monocristaux de germanium à la suite d'un traitement thermique sous vide et d'une oxydation vers 450° C sous 10^{-2} mm Hg.

Dans une Note antérieure (¹), j'ai donné un certain nombre de résultats relatifs à des échantillons de germanium [orientés suivant des plans (001), (110) ou (111)], successivement soumis à une corrosion chimique puis à une oxydation à température supérieure à 550°C. Depuis, j'ai repris l'étude des phénomènes d'oxydation sur des surfaces polies électrolytiquement



Cliché 1 ($\times 675$).



Cliché 2 ($\times 675$).

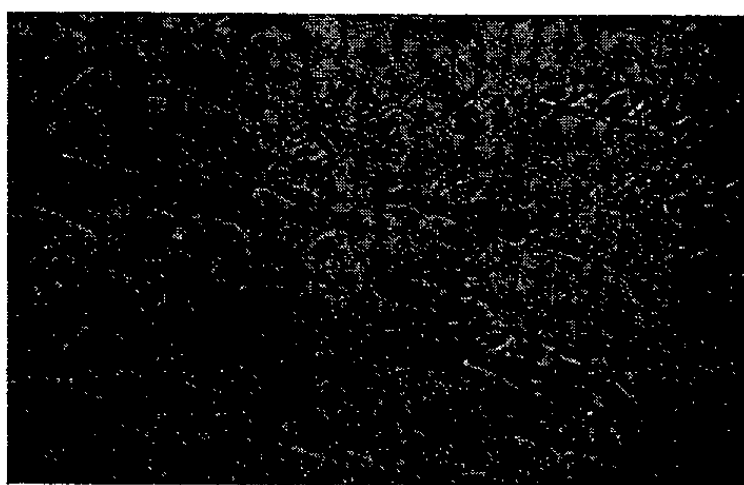
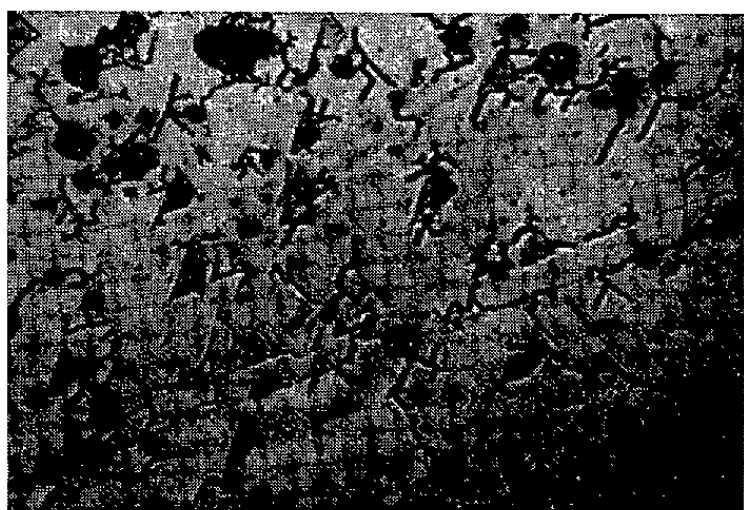
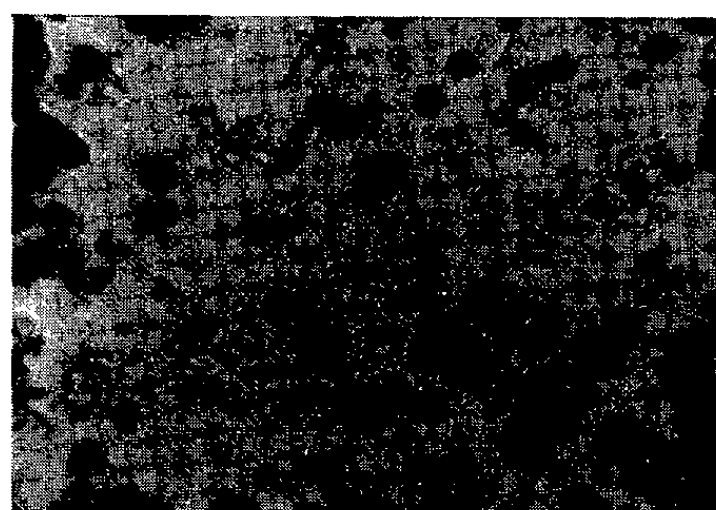
(sans corrosion chimique) en opérant à température plus basse et sous une pression d'air moins élevée. J'ai alors observé, sur des surfaces orientées suivant (111), l'apparition de figures de corrosion isolées, très régulières, de forme triangulaire et bien orientées, probablement liées à l'oxydation.

1. *Mode opératoire.* — Les échantillons sont constitués par des plaquettes de germanium monocristallin. L'orientation de leurs surfaces suivant le plan (111) est contrôlée aux rayons X et ajustée, à quelques degrés près, par rodage. Les échantillons subissent ensuite un polissage électrolytique suivant la méthode décrite en détail par I. Épelboin et M. Froment (²). Le polissage se fait avec une densité de courant de 1 A/cm², pendant 2 mn environ. L'examen au microscope métallographique de telles surfaces ne permet pas de mettre en évidence de figure de corrosion sur l'ensemble de la surface. Après nettoyage et rinçage à l'eau puis à l'alcool, les échantillons sont placés sur une nacelle de silice et introduits dans un four, à l'intérieur d'une cloche à vide.

Un premier chauffage est effectué à 450°C pendant une demi-heure environ, sous un vide de l'ordre de 10^{-4} mm Hg. Après refroidissement, les échantillons sont ressortis à l'air et observés au microscope. J'ai vérifié

alors, que l'état de leurs surfaces n'est pas modifié par le traitement précédent. Après ce contrôle, les échantillons sont réintroduits dans la cloche et oxydés, toujours à 450°C sous une pression d'air de l'ordre de 10^{-2} mmHg, maintenue constante pendant une demi-heure. On enregistre continuellement les variations de température et de pression au cours de ces expériences.

2. *Résultats expérimentaux.* — Le chauffage sous 10^{-4} mm Hg n'entraîne pas de modifications de l'état de la surface, observables au microscope.

Cliché 3 ($\times 675$).Cliché 4 ($\times 675$).Cliché 5 ($\times 675$).Cliché 6 ($\times 675$).

L'oxydation sous une pression d'air de l'ordre de 10^{-2} mm Hg, après chauffage préalable obligatoire sous 10^{-4} mm Hg, entraîne l'apparition d'un certain nombre de figures de corrosion indépendantes entre elles, triangulaires, à bords nets et parfaitement orientées. Les clichés 1, 2, 3 et 4 montrent des aspects obtenus après oxydation. On peut les considérer comme constituant des stades successifs du processus. On partirait d'irrégularités de surface, peut-être provoquées par la formation de bulles à la surface du cristal lors de l'électrolyse. Ces irrégularités n'apparaissent pas à l'examen au microscope, après polissage; elles pourraient cependant servir d'amorce à un début d'oxydation qui les mettrait en évidence (cliché 1). Des figures de corrosion de forme régulière se développeraient ensuite à partir de ces amorfes (clichés 2, 3, 4). Si l'oxydation est assez poussée, on observe l'apparition de germes d'un oxyde granuleux, de forme

irrégulière, dans le fond de ces figures (cliché 4). Dans certaines expériences, où le développement des figures de corrosion a été moins important, l'oxyde granuleux a largement débordé ces figures (clichés 5 et 6). Le développement de l'oxyde granuleux s'accompagne également d'un phénomène de corrosion, mais, cette fois, sans contour géométrique précis. Certains auteurs ont observé ⁽³⁾ l'apparition de plans cristallins à la surface de monocristaux de fer et de cuivre portés à des températures proches de la température de fusion, sous pression réduite, convenable d'oxygène. Il semble que mes expériences impliquent un phénomène différent car les traitements que j'ai effectués ont été exécutés à une température relativement moins élevée. D'autre part, les figures de corrosion que j'ai observées sont nettement individualisées; de plus, dans certains cas, d'oxydation poussée, elles sont sans rapport (clichés 5 et 6) avec les directions des plans cristallins.

La corrosion que j'ai observée semblerait plutôt liée à la formation, puis à l'évaporation, de l'oxyde volatil GeO se formant, soit seul (figures régulières), soit simultanément avec un oxyde granuleux (figures irrégulières).

(1) L. GOUSKOV et N. NIFONTOFF, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1499.

(2) I. ÉPELBOIN et M. FROMENT, *Métaux, Corrosion, Industries*, n° 389, janvier 1958.

(3) J. BÉNARD, J. MOREAU et F. GRONLUND, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 756.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Application du calcul de l'ordre directionnel dans les polycristaux.* Note (*) de MM. FRANÇOIS GALLISSOT et ROBERT VERGNE, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs calculent la densité d'énergie de surstructure d'un polycristal cubique d'une solution solide binaire dans le cas d'un fil macroscopiquement isotrope soumis d'une part à une traction, d'autre part à une torsion.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾ nous avons étendu la théorie de L. Néel au cas d'un polycristal cubique macroscopiquement isotrope et nous avons calculé la surstructure d'orientation créée par déformation mécanique dans un polycristal cubique d'une solution solide binaire de constituants A et B. Nous avons obtenu deux expressions de la contribution moyenne d'une liaison B-B à l'énergie de surstructure, l'une (3) en fonction du tenseur macroscopique des déformations, l'autre (4) en fonction du tenseur macroscopique des contraintes.

Aucune raison physique ne nous permet de choisir entre ces deux expressions. Dans les deux cas l'énergie d'anisotropie due à la surstructure est proportionnelle à la déformation relative dans la direction de l'intensité d'aimantation macroscopique, la constante de proportionnalité dépend du réseau cubique considéré.

1. *Application au cas d'un fil cylindrique soumis à une traction axiale.* — Considérons le cas d'un fil cylindrique soumis à une traction axiale P; x^3 étant suivant l'axe du fil. Négligeons les perturbations aux extrémités. Il y a allongement suivant x^3 et striction égale suivant x^2 et x^1 .

A. Le tenseur macroscopique des déformations étant

$$\|e_{ij}\| = \begin{vmatrix} e_{11} & 0 & 0 \\ 0 & e_{22} & 0 \\ 0 & 0 & e_{33} \end{vmatrix}, \quad e_{11} = e_{22} \neq e_{33};$$

(3) s'écrit alors

$$w'_m = W_0 \left\{ \frac{2}{5} (R_1 - R_{22}) + \frac{6}{5} R_{22} \right\} \sum_i e_{ii} (\gamma^i)^2.$$

Exprimons les e_{ii} en fonction du tenseur macroscopique des contraintes. Si E et μ sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'échantillon, on a

$$e_{ii} = \frac{1+\mu}{E} t^i - \frac{\mu}{E} \sigma; \quad e_{ij} = \frac{2(1+\mu)}{E} t^j,$$

σ étant la somme des contraintes principales t^{11} , t^{22} , t^{33} ,

$$\|t^j\| = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & P \end{vmatrix},$$

ce qui entraîne

$$e_{11} = e_{22} = -\frac{\mu}{E} P; \quad e_{33} = \frac{P}{E}$$

soit, en remarquant que $2(1 + \mu)/E = 1/G$,

$$(5) \quad w'_m = W_0 \left\{ \frac{2}{5} (R_4 - R_{22}) + \frac{6}{5} R_{22} \right\} \frac{P}{2G} (\gamma'^3)^2.$$

B. L'expression (4) s'écrit en tension :

$$w''_m = W_0 \left\{ \frac{2}{5} (R_4 - R_{22}) (s_{11} - s_{12}) + \frac{6}{5} R_{22} s' \right\} P (\gamma'^3)^2.$$

Ce qui s'écrit en remarquant que $s_{11} - s_{12} = 1/(c^{11} - c^{12})$; $2s' = s_{44} = 1/c^{44}$.

$$(6) \quad w''_m = W_0 \left\{ \frac{2(R_4 - R_{22})}{5(c^{11} - c^{12})} + \frac{3R_{22}}{5c^{44}} \right\} P (\gamma'^3)^2.$$

Les densités d'énergie correspondantes s'obtiennent en multipliant les expressions (5) et (6) par le nombre $(c_B^2 r N_A)/2V$ des liaisons B-B dans 1 cm³. En appliquant ces relations au cube à faces centrées et en introduisant un facteur S [défini par l'équation (43) du Mémoire (2)] rendant ces formules valables dans tout l'intervalle des concentrations on obtient avec les notations de L. Néel les densités d'énergie d'anisotropie de la forme :

Hypothèse A :

$$(7) \quad D'_s = \frac{3}{5} \frac{SD_0 L_0 P}{\chi_0 RT_1 r_0} \frac{1}{G} (\gamma'^3)^2.$$

Hypothèse B :

$$(8) \quad D''_s = \frac{3}{20} \frac{SD_0 L_0 P}{\chi_0 RT_1 r_0} \left\{ \frac{3(c^{11} - c^{12}) + 2c^{44}}{(c^{11} - c^{12})c^{44}} \right\} (\gamma'^3)^2.$$

Dans le cas d'une substance isotrope à l'échelle microscopique $c^{11} - c^{12} = 2c^{44} = 2G$. (7) et (8) sont alors identiques. Ces relations nous permettent de confronter la théorie avec les résultats expérimentaux obtenus sur un polycristal isotrope (3).

2. *Application au cas d'un fil soumis à une torsion.* — Le système est de révolution autour de l'axe du fil x^3 .

A. Le tenseur macroscopique des déformations s'écrit dans les axes x^i en négligeant le gauchissement

$$\|e_{ij}\| = \begin{vmatrix} 0 & 0 & -Cx^2 \\ 0 & 0 & Cx^1 \\ -Cx^2 & Cx^1 & 0 \end{vmatrix},$$

où C est la constante de torsion du fil. (3) s'écrit alors

$$w'_m = W_0 \left\{ \frac{2}{5} R_4 - R_{22} \right\} + \frac{6}{5} R_{22} \left\{ -Cx^2 (\gamma'^1) + Cx^1 (\gamma'^2) \right\} (\gamma'^3)^2,$$

$x^1 (\gamma'^2) - x^2 (\gamma'^1)$ est le moment de \mathcal{J}_s par rapport à l'axe du fil. Cette

expression s'écrit en coordonnées semi-polaires (r, θ, z) :

$$\omega'_m = W_0 \left\{ \frac{2}{5} (R_4 - R_{22}) + \frac{6}{5} R_{22} \right\} C(\gamma'_\theta) (\gamma'_z) r,$$

$(\gamma'_r), (\gamma'_\theta), (\gamma'_z)$ désignant les cosinus directeurs de \mathcal{J}_s dans les axes r, θ, z .

La symétrie de révolution entraîne la constance de (γ'_θ) et (γ'_z) , ω'_m dépend de r , ce qui nous intéresse ici c'est sa valeur moyenne

$$\bar{\omega}'_m = \frac{2}{d} \int_0^{\frac{d}{2}} \omega'_m dr;$$

d , diamètre du fil.

$$\bar{\omega}'_m = W_0 \left\{ \frac{2}{5} (R_4 - R_{22}) + \frac{6}{5} R_{22} \right\} R_{22} \frac{d}{4} C(\gamma'_\theta) (\gamma'_z).$$

En introduisant le couple $\Gamma = CG \pi (d/32)$ exercé sur le fil

$$\bar{\omega}'_m = W_0 \left\{ \frac{2}{5} (R_4 - R_{22}) + \frac{6}{5} R_{22} \right\} \frac{8\Gamma}{\pi d^3 G} (\gamma'_\theta) (\gamma'_z).$$

B. Le tenseur macroscopique des tensions s'écrit

$$\|t^{ij}\| = \begin{vmatrix} 0 & 0 & -CGx^2 \\ 0 & 0 & CGx^1 \\ -CGx^2 & CGx^1 & 0 \end{vmatrix},$$

(4) s'écrit :

$$\omega''_m = W_0 \left\{ \frac{2}{5} (R_4 - R_{22}) (s_{11} - s_{12}) + \frac{6}{5} R_{22} s' \right\} CG \{ x^1 (\gamma'^2) - x^2 (\gamma'^1) \} (\gamma'^3).$$

Un calcul analogue au précédent donne

$$\omega''_m = W_0 \left\{ \frac{2}{5} (R_4 - R_{22}) (s_{11} - s_{12}) + \frac{6}{5} R_{22} s' \right\} \frac{8\Gamma}{\pi d^3 G} (\gamma'_\theta) (\gamma'_z).$$

Les densités d'énergie correspondantes sont :

Hypothèse A :

$$(9) \quad D'_s = \frac{3}{5} \frac{SD_0 L_0}{\chi_0 RT_1 r_0} \frac{8\Gamma}{\pi d^3 G} (\gamma'_\theta) (\gamma'_z).$$

Hypothèse B :

$$(10) \quad D''_s = \frac{3}{20} \frac{SD_0 L_0}{\chi_0 RT_1 r_0} \left\{ \frac{3(c^{11} - c^{12}) + 2c^{44}}{(c^{11} - c^{12})c^{44}} \right\} \frac{8\Gamma}{\pi d^3 G} (\gamma'_\theta) (\gamma'_z).$$

Dans le cas d'une substance isotrope à l'échelle microscopique, (9) et (10) sont identiques, en effet $c^{11} - c^{12} = 2c^{44} = 2G$.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) F. GALLISSOT et R. VERGNE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 703.

(2) L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 225-239.

(3) R. VERGNE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 197.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de la vitesse de dégagement de ^{35}S produit dans ClCs par irradiation aux neutrons. Application à l'étude de la transformation allotropique de ClCs.* Note (*) de MM. **FRÉDÉRIC LANTELME** et **JULES PAULY**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

Des cristaux de chlorure de césium sont irradiés aux neutrons, puis le ^{35}S produit est séparé par chauffage dans un courant d'hydrogène. La vitesse d'extraction est suivie en fonction de la température et la transformation allotropique de ClCs est mise en évidence à 480°C .

Les transformations à l'état solide ont été suivies par O. Hahn ⁽¹⁾ au moyen d'un procédé qui consiste à introduire et à répartir, de façon homogène dans la substance à étudier, un isotope du radium donnant de l'émanation par filiation, puis à observer le dégagement de gaz radioactif en fonction de la température. Les anomalies de la courbe obtenue permettent de suivre des réactions à l'état solide, des transformations du réseau ou des variations de la surface interne du corps étudié.

Il est cependant souvent impossible d'appliquer cette technique, car le radium produisant l'émanation ne peut être incorporé de façon homogène dans la plupart des substances. Nous nous sommes proposés d'étendre les possibilités du procédé en préparant à l'intérieur du réseau cristallin par irradiation un radioélément artificiel susceptible de passer à l'état gazeux à la température de l'expérience.

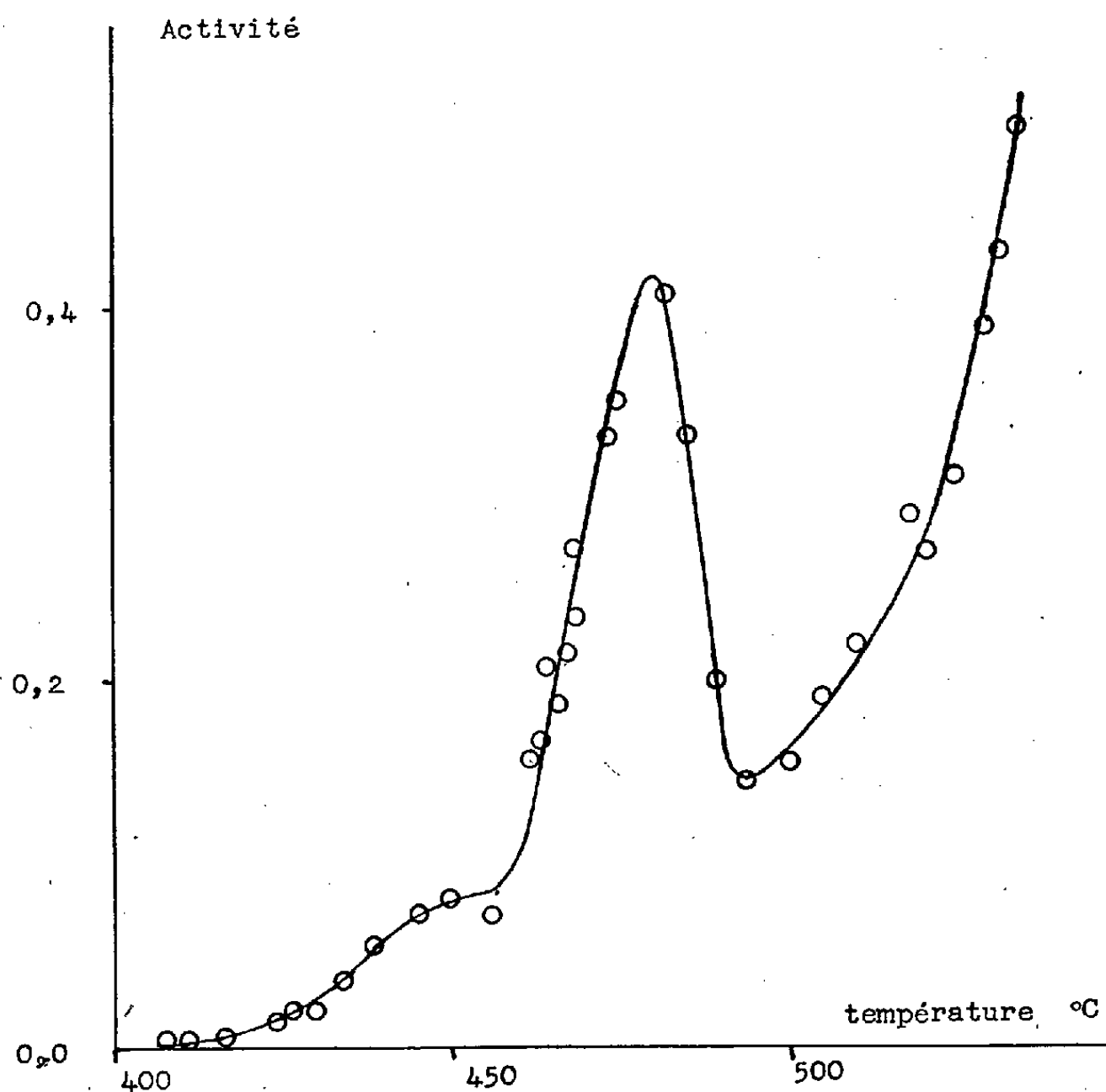
L'étude de la transformation allotropique du chlorure de césium nous a fourni un exemple permettant l'étude des possibilités de la méthode. La technique expérimentale rappelle le procédé de Chemla et Süe ⁽²⁾, ⁽³⁾ pour la préparation de sources pures de radiosoufre. Les cristaux de chlorure de césium sont irradiés aux neutrons de façon à produire du ^{35}S , ils sont ensuite chauffés dans un courant d'hydrogène et l'activité entraînée par ce gaz est mesurée à différentes températures. Finalement, la courbe obtenue est utilisée pour suivre l'évolution du réseau cristallin.

Des expériences ont été réalisées en irradiant à la pile atomique des cristaux de chlorure de césium de 0,2 à 0,3 mm pendant une semaine dans un flux de 10^{11} neutrons/cm².s de façon à produire du radiosoufre par la réaction $^{35}\text{Cl} (n, p) ^{35}\text{S}$, ainsi que les radioéléments ^{134}Cs et ^{32}P . Un échantillon de ClCs de 600 mg est introduit dans un tube de verre plongeant dans un bain de nitrate alcalin chauffé par une résistance électrique. Un courant d'hydrogène séché sur de l'anhydride phosphorique traverse l'appareil et entraîne le ^{35}S qui a diffusé vers la surface des cristaux. Le gaz sort du tube par une pointe effilée plongeant dans un récipient rempli d'eau de brome qui absorbe la totalité du radioélément extrait.

La température du bain de nitrate est augmentée lentement en moyenne de 25° par heure et l'activité fixée par l'eau de brome est mesurée pério-

diquement. En faisant l'analyse du rayonnement par absorption dans l'aluminium, nous avons pu montrer qu'elle est produite uniquement par ^{35}S .

Ces mesures ont permis de tracer la courbe portée sur la figure qui représente en fonction de la température l'activité extraite rapportée à l'activité totale introduite dans l'appareil. Les résultats montrent qu'au-



Activité extraite à différentes températures.

dessous de 440°C une proportion très faible de ^{35}S est sortie des cristaux, l'activité augmente ensuite et passe par un maximum aigu vers 480°C , puis après une chute brutale elle s'accroît de nouveau du côté des températures élevées.

Les résultats précédents ont pu être interprétés en tenant compte de la diffusion du ^{35}S dans les cristaux et de la transformation du réseau de ClCs qui, du type cubique centré, passe au type cubique à faces centrées. Les parties montantes de la courbe au-dessous de 475°C , et au-delà de 490°C , s'expliquent par l'augmentation du coefficient de diffusion en fonction de la température. Le maximum aigu met en évidence la transformation allotropique qui provoque un morcellement du réseau cristallin et une libération importante du ^{35}S ; il correspond à la température de 480°C , valeur voisine de celle déterminée par d'autres auteurs ⁽⁴⁾.

Ce travail permet de conclure qu'il est possible d'observer des transformations à l'état solide en produisant par irradiation du corps étudié un radioélément pouvant prendre une forme volatile dans les conditions expérimentales choisies et en mesurant ensuite l'activité entraînée par un courant gazeux. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir s'appliquer aux substances ne pouvant être étudiées au moyen de la méthode classique utilisant l'émanation produite par le radium.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) O. HAHN *Appl. Radiochem.*, Cornell University Press, New York, 1936.

(2) M. CHEMLA et P. SÜE, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 247.

(3) M. CHEMLA et P. SÜE, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1502.

(4) L. J. WOOD, W. SECUNDA et C. H. McBRIDE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 307.

(Laboratoire de Physique et Chimie nucléaires,
Collège de France.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la pyrolyse d'une calcite naturelle très pure.* Note (*) de MM. ALBERT RICHER et PIERRE VALLET, transmise par M. Paul Pascal.

Lors de travaux antérieurs (¹), à l'aide d'une thermobalance Chévenard, en opérant dans un courant d'azote ou de gaz carbonique, nous avons constaté une grande analogie dans le processus de décomposition d'une part de carbonate de calcium précipité (pureté : 99,99 %) et, d'autre part, d'une calcite naturelle presque pure. Celle-ci était constituée par une variété cristalline non transparente, donnant en moyenne, à la pyrolyse une perte de masse égale à 99,3 % de la perte théorique qu'on aurait dû obtenir avec un produit pur; parmi les impuretés, nous avons dosé le manganèse pour lequel nous avons trouvé une teneur de 0,07 % en moyenne et nous avons décelé la présence de traces de fer : ces deux métaux existaient sans doute sous forme de carbonates mais nous ne pouvons l'affirmer car les pertes de masse correspondant à d'aussi faibles quantités, ne sont pas perceptibles sur les courbes de pyrolyse enregistrées. Nous désignerons cette première calcite naturelle par A.

Dans de nouvelles expériences, nous avons pu disposer d'une calcite beaucoup plus pure que la première, transparente, ne renfermant que des traces indosables (même par colorimétrie) de manganèse et de fer; elle donnait une perte de masse identique à celle du carbonate de calcium précipité lors de la pyrolyse. Elle sera désignée par B.

Cette calcite B, finement pulvérisée et chauffée dans l'azote à température régulièrement croissante, se comporte exactement comme le carbonate de calcium précipité ou la calcite A pulvérisée : en particulier, elle commence à se décomposer à la même température, voisine de 525 °C, et les courbes enregistrées sont tout à fait semblables; seule, sa durée de décomposition est un peu plus longue.

Si l'on effectue la pyrolyse à température constante mais toujours dans l'azote, cette similitude subsiste : à 940 °C, par exemple, la décomposition est complète en une durée très courte, la fin de la courbe ne révèle aucun ralentissement sensible dans le phénomène. Nous avons mesuré l'énergie d'activation de la décomposition de ces trois échantillons de carbonate de calcium dans l'azote, en effectuant, pour chacun d'eux, une série d'essais à diverses températures constantes, selon une technique décrite dans une Note précédente (²). Les énergies d'activation ainsi trouvées sont, en calories par mole :

38 319 ± 108 pour le carbonate de calcium précipité;

40 437 ± 716 pour la calcite A;

41 121 ± 1 106 pour la calcite B.

Ces trois valeurs semblent très voisines. En fait, une étude statistique complète de ces résultats montre que les deux dernières valeurs ne sont

pas significativement distinctes, mais qu'elles s'écartent significativement de la première. Conservant la première valeur pour le carbonate de calcium précipité, on peut ne donner qu'une valeur pour la calcite A ou B : $40\,778 \pm 1\,317$, valeur en parfait accord avec celle qu'ont donnée H. T. S. Britton, S. J. Gregg et G. W. Winsor ⁽³⁾, mais plus précise.

A notre grande surprise, malgré cet ensemble de propriétés communes ou voisines, lorsque la pyrolyse est effectuée dans l'azote, nous avons constaté que la calcite B ne se comportait pas comme les deux autres produits si l'on effectuait la pyrolyse dans un courant de gaz carbonique, encore qu'elle commence à se décomposer à la même température que ceux-ci, vers 900 °C. Aussi bien à température constante qu'en température linéairement croissante, les courbes enregistrées montrent que la décomposition, initialement très rapide, devient ensuite de plus en plus lente. Ainsi, à la température de 972 °C, très supérieure, pourtant, au seuil de décomposition, 400 mg de calcite B pulvérisée mettent plus d'une heure pour achever de se dissocier; de même, à la vitesse d'échauffement de 100 °C/h, la décomposition n'est que de 89 % lorsque la température atteint 1000 °C (température maximum supportée par notre four); d'autre part, si l'on maintient alors cette température de 1000 °C pendant 50 mn, la pyrolyse ne progresse que de 4,5 % et il semble qu'on atteigne un palier de masse effectif, situé nettement au-dessus du palier de masse théorique correspondant à la décomposition totale. Nous n'avons observé ces phénomènes ni avec le carbonate de calcium précipité, ni avec la calcite A.

Lors du défournement, le produit (chaux mêlée d'un peu de carbonate non décomposé) est fortement fritté : au départ, le carbonate de calcium occupe tout le fond du creuset (diamètre : 20 mm), tandis que la pastille de chaux finale n'a guère que 15 mm de diamètre. Cependant, les anomalies signalées ci-dessus ne semblent pas dues à ce frittage, car celui-ci est aussi important si l'on effectue la pyrolyse dans l'azote à 940 °C où la décomposition est très rapide et totale, comme nous l'avons mentionné ci-dessus.

Nous nous sommes demandé si cette limitation de la décarbonatation de la calcite B ne proviendrait pas d'une forte tendance de la chaux obtenue à la recarbonatation : quelques essais de recarbonatation nous ont montré, au contraire, que, dans les mêmes conditions, cette tendance était plus faible que pour la chaux provenant de la calcite A ou du carbonate de calcium précipité. Dans les mêmes conditions, la recarbonatation est aussi moins poussée avec la chaux provenant de la décomposition de la calcite B. Dans l'état actuel de nos essais, nous ne pouvons donner d'interprétation satisfaisante du comportement « anormal » de la calcite B.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) A. RICHER et P. VALLET, *Bull. Soc. Chim.*, 148, 1953.

(2) P. VALLET et A. RICHER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2132.

(3) H. T. S. BRITTON, S. J. GREGG et G. W. WINSOR, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 63.

(Laboratoire de Physique de l'École Nationale d'Agriculture de Grignon).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude diélectrique de l'adsorption d'ammoniac par le gel de silice en très haute fréquence.* Note (*) de M. MARCEAU FELDEN, transmise par M. Jacques Duclaux.

L'adsorption d'ammoniac sur le gel de silice est suivie par variation de permittivité électrique dans le domaine des ultra hautes fréquences (10 000 MHz). Cette étude montre que la première phase de la fixation correspond à la neutralisation des fonctions acides du gel par l'ammoniac et permet de proposer une méthode de mesure de cette acidité.

Les recherches entreprises complètent une étude antérieure ⁽¹⁾ effectuée au laboratoire dans le domaine des fréquences radio (3,2 MHz), et ont conduit immédiatement à observer un comportement imprévu de la permittivité électrique mesurée. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Nous opérons sur du gel de silice broyé, tamisé et dégazé sous vide dans des conditions bien déterminées. Les mesures de permittivité sont effectuées par la méthode de Roberts et von Hippel ⁽²⁾, qui permet de déterminer les valeurs de ϵ' et ϵ'' . Les premières expériences nous ont permis de reconnaître avec quelle rapidité le gel dégazé adsorbait l'humidité atmosphérique, et nous avons été conduits à mettre au point un dispositif d'introduction sous vide du gel dégazé dans la cellule, sans aucun contact avec l'air ⁽²⁾.

Dans ces conditions, en opérant sur du gel de silice dégazé à 200° C l'adsorption d'ammoniac s'accompagne au début d'une décroissance aussi bien de ϵ' que de ϵ'' , les mesures étant effectuées à 10 000 MHz. Les mêmes mesures effectuées dans le domaine radio à 3,2 MHz s'accompagnent au contraire d'une croissance, ce qui correspond d'ailleurs à l'allure normale du phénomène, la permittivité croissant généralement avec la quantité de matière introduite dans la cellule. Des expériences très variées ont été entreprises pour essayer d'interpréter ce comportement anormal. Nous relatons en particulier la série effectuée à la température ambiante et à 10 000 MHz.

En premier lieu, nous avons cherché si le comportement observé était spécifique de l'ammoniac. Nous avons vérifié que la décroissance initiale ne se produisait pas lorsque l'on adsorbe du butane ou du chlorure de méthyle. Comme nous n'écarterions pas *a priori* l'hypothèse d'une fixation d'ammoniac par liaison hydrogène, nous avons étudié l'adsorption de la vapeur d'eau sur le gel, qui fait intervenir vraisemblablement un tel mécanisme, et là encore, nous n'avons pas observé de décroissance initiale. Nous avons retrouvé par contre le comportement de l'ammoniac, même accentué, en opérant sur la triméthylamine. Ces expériences suggèrent immédiatement que la phase initiale de l'adsorption de l'ammoniac corres-

pond à la neutralisation de fonctions acides portée par le gel de silice. La décroissance observée s'interprète alors aisément en considérant l'acidité du gel comme due à des protons relativement mobiles qui contribuent ainsi notablement à la permittivité du gel et que l'adsorption d'ammoniac remplace par des ions ammonium sensiblement moins mobiles. Cette mobilité des protons à la surface du gel conduit en outre à considérer le gel de silice comme présentant des fonctions acides fortes.

Cette interprétation faisant jouer un rôle essentiel à la nature du support adsorbant, nous avons cherché à l'étayer en modifiant ce support. En premier lieu, le remplacement du gel de silice par de l'alumine même fortement hydratée ne donne lieu à aucune décroissance initiale lors de l'adsorption d'ammoniac. D'autre part, le traitement prolongé du gel de silice par une solution d'acétate de potassium, suivi de lavages et du dégazage standard ⁽³⁾, réduit dans des proportions très sensibles la décroissance initiale, ce qui nous paraît confirmer notre hypothèse relative au rôle de l'acidité du gel de silice. Pour lever les doutes possibles sur l'origine de cette acidité, nous avons repris les mêmes expériences en opérant d'une part, sur du gel de silice commercial purifié préalablement par électrodialyse, d'autre part, sur du gel préparé au laboratoire sans utilisation d'acide, par hydrolyse de l'orthosilicate d'éthyle ⁽³⁾. Dans les deux cas, la décroissance initiale de la permittivité lors de l'adsorption d'ammoniac a subsisté pratiquement inchangée.

En conclusion, ce sont bien les fonctions acides de constitution du gel de silice qui sont neutralisées dans la première phase de l'adsorption d'ammoniac. La comparaison de nos résultats avec ceux de Bastick ⁽⁴⁾ montre que la fin de cette première phase correspond à une diminution sensible de la chaleur différentielle d'adsorption dont l'ordre de grandeur (de 15 000 à 10 000 cal par mole d'ammoniac) est en bon accord avec ce que l'on peut attendre de ce mécanisme de fixation. Signalons également que la fin de cette neutralisation de l'acidité protonique du gel de silice correspond à la première cassure des isothermes de Khodadadi ⁽¹⁾ (ε en fonction du volume d'ammoniac adsorbé suivi à 3,2 MHz), ce qui constitue probablement l'une des méthodes les plus pratiques de détermination de l'acidité de surface du gel.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

⁽¹⁾ G. KHODADADI, *Thèse*, Nancy, 1957.

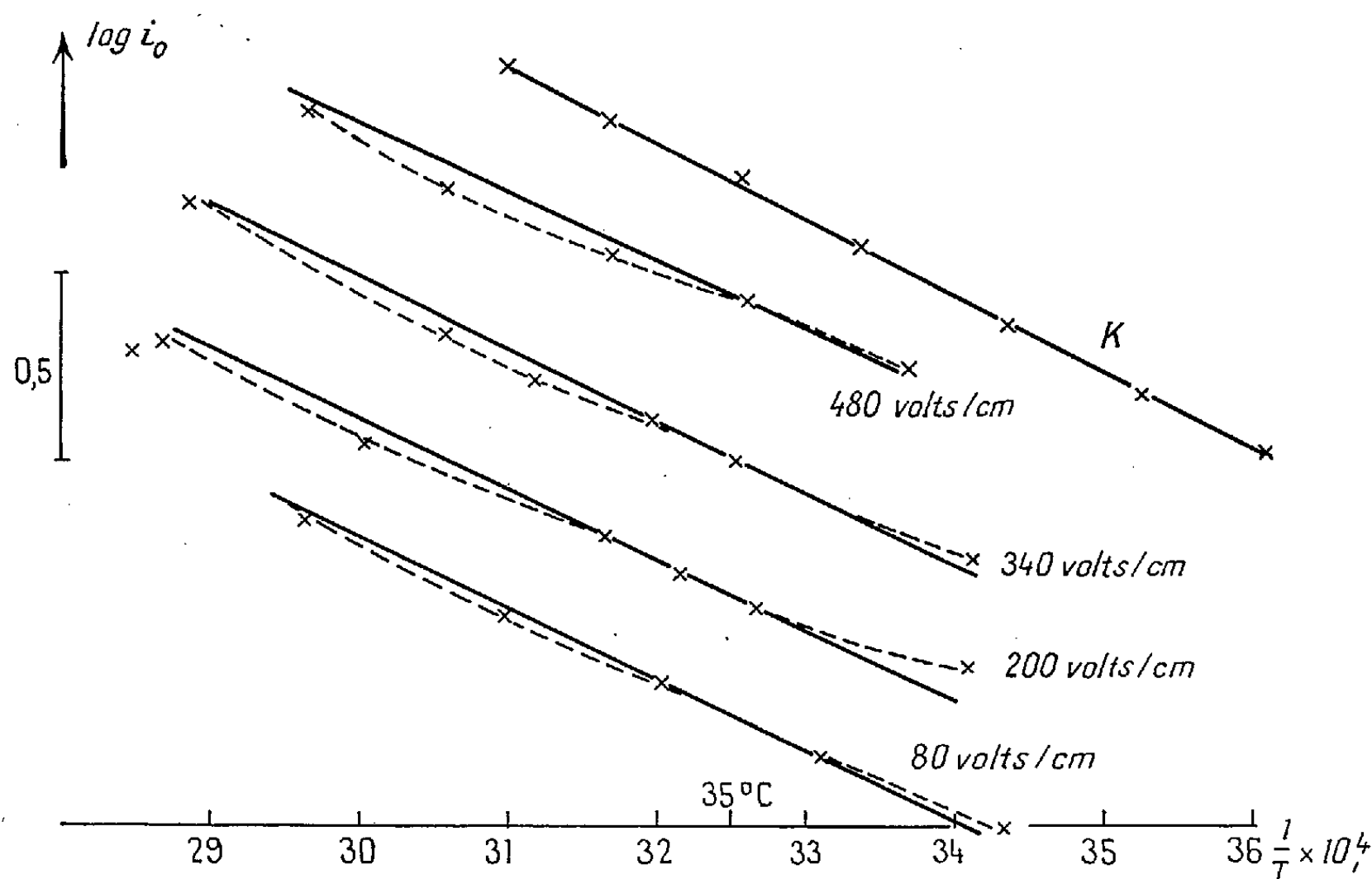
⁽²⁾ M. FELDEN, *Thèse Chimie physique*, Nancy, 1958.

⁽³⁾ M. FELDEN, *Thèse*, Nancy, 1959.

⁽⁴⁾ BASTICK, *Thèse*, Nancy, 1958.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la température sur la conductibilité de l'eau, « désionisée » par passage à travers des résines.* Note (*) de MM. **ROBERT GUIZONNIER** et M^{lle} **MONIQUE BESNARD**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Kohlrausch ⁽¹⁾, avec beaucoup de soins, a obtenu une eau très pure, dont la résistivité était de l'ordre du mégohm-centimètre. En faisant passer de l'eau distillée sur des résines appropriées on obtient, sans difficultés, une résistivité du même ordre.



Eau « désionisée »; en ordonnées $\log i_0$, en abscisses inverse de la température absolue. Les droites, qui joignent au mieux les points, ont même pente que celles auxquelles a conduit l'étude des liquides isolants non desséchés.

Pour une même différence de potentiel appliquée V , les électrodes étant en platine, nous avons fait varier la température, de la température ambiante jusqu'à environ 70° et, à diverses températures, mesuré le courant initial i_0 , qui se manifeste dès le début de l'application de la différence de potentiel. Si, pour une même valeur de V , on porte, en ordonnées $\log i_0$, en abscisses $1/T$, on obtient des points qui se groupent au voisinage d'une droite. Les droites, ainsi obtenues pour diverses valeurs de V , ont, comme le montre la figure, toutes la même pente, ce qui peut être traduit par l'équation

$$(1) \quad i_0 = A e^{-\frac{w}{kT}}.$$

Si l'on égale k à la constante de Boltzmann, on trouve pour valeur

commune de W , 0,41 eV. La droite marquée K a été obtenue à l'aide des nombres fournis par les mesures de Kohlrausch.

Il a déjà été montré ⁽²⁾ que des liquides isolants, non desséchés, de natures très diverses, obéissent lorsque le champ moyen ne dépasse pas 2 kV/cm, à la loi (1), avec la même valeur de W , la constante A dépendant du liquide utilisé; il a été conclu que ces liquides, en les conditions que nous venons de préciser, ont une cause commune de conductibilité, qu'il a paru vraisemblable d'attribuer à l'eau. Les résultats obtenus ici, montrant que la loi (1) concernant l'eau pure, est celle à laquelle a conduit l'étude des liquides isolants non desséchés, confirment cette hypothèse.

Rappelons que 0,41 eV représente à peu près le travail nécessaire pour extraire une molécule d'eau des 4 molécules qui l'entourent selon le modèle de Benal et Fowler ⁽³⁾. Magat ⁽⁴⁾ a effectué le calcul et trouvé pour une molécule-gramme 10,4 kcal, soit 0,46 eV/mol.

Il est à remarquer que, vers 30-40° C les courbes qui joignent les points expérimentaux subissent un léger changement de pente; nous pensons que c'est peut-être là, la manifestation du changement de propriétés de l'eau, dans cet intervalle de température, déjà mis en évidence par Magat ⁽⁵⁾.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

⁽¹⁾ KOHLRAUSCH et HENDWEITLER, *Wied. Ann.*, 53, 1894, p. 209.

⁽²⁾ R. GUIZONNIER, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 670.

⁽³⁾ BENAL et FOWLER, *J. Chem. Phys.*, 1933, p. 521.

⁽⁴⁾ MAGAT, *Recherches sur le spectre Raman et la constitution de l'eau liquide* (Thèse, Paris, 1936, p. 79).

⁽⁵⁾ MAGAT, *J. Phys. Rad.*, 5, 1934, p. 347 et 6, 1935, p. 179.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur tension de l'hydrogène en fonction du pH et de la densité de courant, sur le tungstène et le molybdène.* Note de M. JEAN AMOSSÉ et M^{me} MARIE-JEANNE BARBIER, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

Les auteurs se sont proposé d'étudier les variations de la surtension de l'hydrogène sur le tungstène et le molybdène polis en fonction du pH et de la densité de courant dans des solutions tampons au phthalate de potassium.

Les valeurs absolues de la surtension de l'hydrogène sur le tungstène et le molybdène sont faibles. Dès qu'une pellicule de tungstène ou de molybdène recouvre une cathode, la décharge de l'hydrogène se produit sur cette pellicule et le dépôt du métal est définitivement freiné. Il est donc intéressant d'essayer de déterminer les conditions opératoires qui permettraient de donner à cette surtension les valeurs les plus grandes possibles.

Des valeurs de la surtension de l'hydrogène sur le tungstène et sur le molybdène en milieu acide ont été déterminées par plusieurs auteurs; ces valeurs, voisines pour les deux métaux, restent basses, même pour des densités de courant élevées ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾ : 0,78 V à 150 A/dm² par exemple ⁽⁵⁾.

La surtension de l'hydrogène sur les métaux varie avec le pH de l'électrolyte. Des études de ces variations ont été faites sur des cathodes métalliques de nature différente ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾, mais aucune mesure systématique ne semble avoir été effectuée sur le tungstène et le molybdène.

Au cours de ces études, certains auteurs ont signalé, en outre, l'influence que joue la nature des sels présents dans la solution sur les variations de la surtension de l'hydrogène en fonction du pH.

Nous avons construit une cellule de mesure dont la disposition est comparable à celle de A. Hickling et S. Hill ⁽⁹⁾. La cuve de pyrex est un cylindre de 50 mm de diamètre sur 95 mm de hauteur. Elle est fermée par un bouchon paraffiné supportant les électrodes. L'anode est constituée par un cylindre de platine gainé d'un tube de verre qui permet d'éviter la contamination de l'atmosphère de la cuve par l'oxygène dégagé. La cathode est un cube de métal (tungstène ou molybdène) contenu dans un enrobage en téflon délimitant une face de 1 cm². Cette surface est polie à l'alumine avant chaque essai, dégraissée électrolytiquement dans une solution de potasse, puis lavée abondamment à l'eau bidistillée.

Cette cellule hermétique est maintenue sous une atmosphère d'hydrogène par un barbotage gazeux qui élimine l'oxygène dissous et assure une agitation convenable de l'électrolyte.

L'électrode de référence est une électrode au calomel. L'extrémité du capillaire de Luggin doit être maintenue à une distance exactement

repérée de l'électrode de travail (0,5 mm). Dans ce but nous avons utilisé un dispositif de réglage constitué par un manchon dans lequel est fixé excentriquement le siphon conduisant au capillaire. La rotation du manchon dans le bouchon de la cellule permet d'obtenir un déplacement réglable du siphon par rapport à la cathode.

Les solutions étudiées sont préparées à partir d'une solution mère contenant 0,05 mole/l de phtalate de potassium, par acidification convenable par l'acide chlorhydrique. On dispose ainsi d'une série de solutions dont les pH varient entre 2,65 et 7,33.

Pour chaque solution de pH donné, on effectue d'abord une pré-électrolyse pour éliminer les impuretés éventuelles; on trace ensuite la courbe de la tension réactionnelle de la cathode en fonction du courant traversant la cellule. Sur le réseau de courbes obtenu, on relève pour des densités de courant choisies, les valeurs des tensions de cathode correspondant aux différents pH. La surtension de l'hydrogène est calculée à partir des valeurs de la tension cathodique.

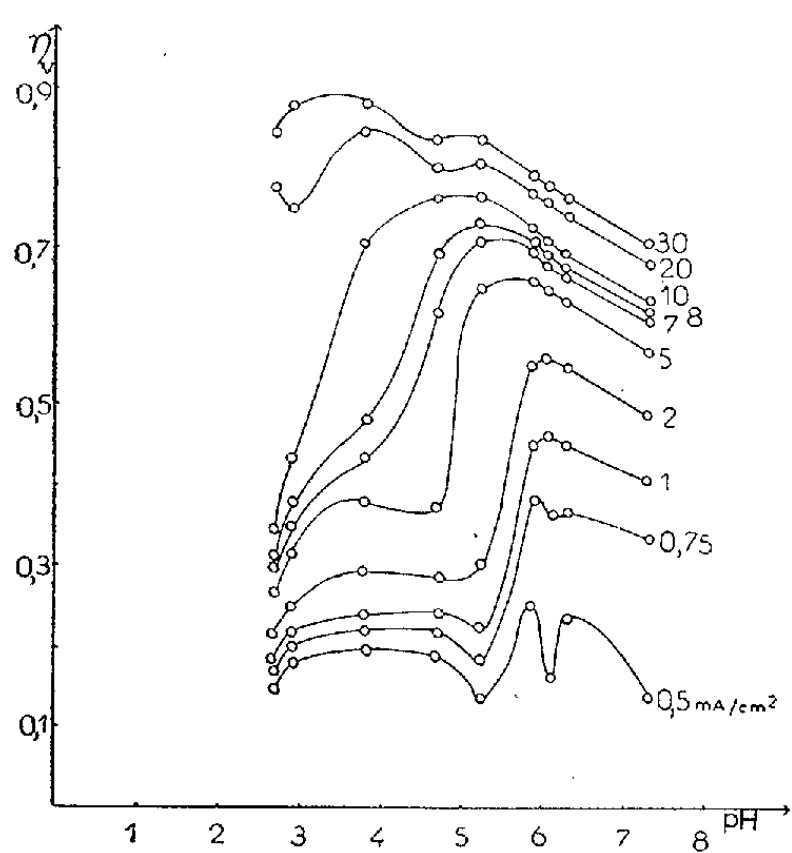


Fig. 1.

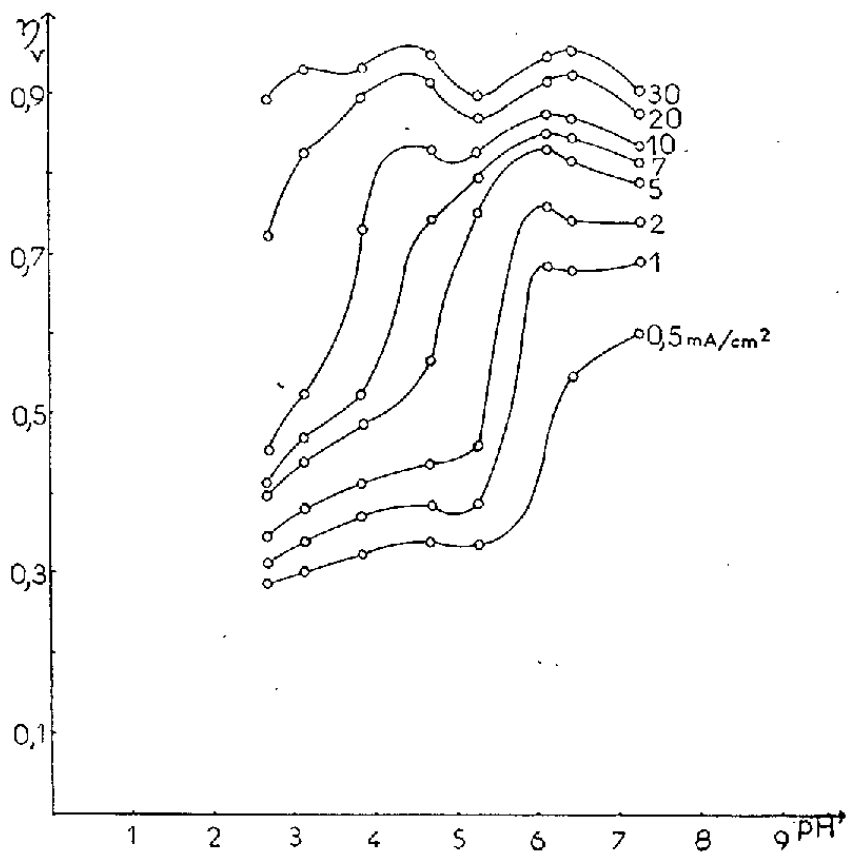


Fig. 2.

On trace le réseau des courbes représentant les variations de la surtension de l'hydrogène η en fonction du pH pour chaque valeur de la densité de courant. Les mesures ont été effectuées sur le molybdène (*fig. 1*) et sur le tungstène (*fig. 2*). Les courbes montrent que l'influence du pH du milieu sur la valeur de la surtension de l'hydrogène est considérable. Chaque courbe présente après une partie brusquement ascendante une région où les valeurs de la surtension sont élevées. Pour des densités de courant allant de 1 à 10 mA/cm² ces valeurs sont deux à trois fois supérieures à celles correspondant aux pH les plus faibles. On remarque que les maximums sont situés dans une échelle de pH allant de 3 à 6 tant pour le tungstène que pour le molybdène.

Nous avons vérifié que si l'on modifie les conditions opératoires (état de surface, nature et concentration des anions et des sels de l'électrolyte, degré d'agitation) l'emplacement des points est notablement modifié; seule l'allure générale des courbes est conservée. Aussi dans nos mesures, nous nous sommes placés dans des conditions opératoires semblables pour les deux métaux.

- (¹) A. G. PECHERSKAYA et V. V. STENDER, *Zhur. Fiz. Khim.*, 24, 1950, p. 856-859.
- (²) A. G. PECHERSKAYA et V. V. STENDER, *J. Appl. Chem. U. S. S. R.*, 19, 1946, p. 1303-1312.
- (³) P. J. HILLSON, *Trans. Far. Soc.*, 48, 1952, p. 462-473.
- (⁴) J. O'M. BOCKRIS, I. A. AMMAR et A. K. M. S. HUQ, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 879-886.
- (⁵) J. O'M. BOCKRIS et A. M. AZZAM, *Trans. Far. Soc.*, 48, 1952, p. 145-160.
- (⁶) J. O'M. BOCKRIS, *Modern aspects of Electrochemistry*, Butterworths scientific publications, London, 1954, p. 208.
- (⁷) A. J. DE BÉTHUNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1556-1565.
- (⁸) A. YA. SHATALOV et V. P. SENTSOVA, *Trudy Voronezh. Univ.*, 42, n° 2, 1956, p. 71-73.
- (⁹) A. HICKLING et S. HILL, *Disc. Far. Soc.*, n° 1, 1947, p. 236-246.

(École Nationale Supérieure d'Électrochimie
et d'Électrometallurgie de Grenoble.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude de la molécule d'hydrure de lithium à l'aide de la méthode du champ autocohérent avec introduction d'un cœur.* Note (*) de M. SADHAN BASU, présentée par M. Louis de Broglie.

On a récemment donné ⁽¹⁾ les résultats d'un calcul concernant le radical BeH effectué à l'aide de la méthode du champ autocohérent avec les simplifications suivantes :

1. les deux spinorbitales associées aux électrons 1 s sont traitées comme un cœur;
2. les orbitales moléculaires sont formées par combinaisons linéaires d'orbitales atomiques orthogonales aux orbitales du cœur;
3. les intégrales monocentriques sont calculées à partir de ces orbitales orthogonalisées, mais dans l'évaluation des intégrales bicentriques on remplace ces dernières par les orbitales de Slater;
4. les éléments de matrice de l'hamiltonien de cœur qui apparaissent dans les calculs sont évalués rigoureusement quand ils sont monocentriques; pour les éléments bicentriques, l'effet des électrons de cœur est traduit par une diminution de deux unités dans la charge nucléaire.

Avec ces hypothèses on a obtenu des valeurs de l'énergie d'ionisation, de l'énergie totale et de l'énergie de liaison en bon accord avec l'expérience. Mais comme le calcul autocohérent sans approximation supplémentaire n'a pas été réalisé pour BeH il n'a pas été possible de mesurer directement l'effet des approximations précitées.

Afin de pouvoir nous livrer à un tel contrôle, nous avons utilisé les quatre simplifications précitées dans l'étude de LiH, molécule pour laquelle des calculs « exacts » ont été effectués ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾. Les orbitales atomiques utilisées étaient celles de Slater et les orbitales moléculaires formées à partir des fonctions 2s et 2p σ du lithium et de l'orbitale 1 s de l'hydrogène orthogonalisée à celle du lithium. Les intégrales ont été soit calculées à l'aide des formules de Roothaan ⁽⁶⁾, soit prises dans des tables ⁽⁷⁾.

On a trouvé une énergie totale de 217,30 eV alors que le calcul de Hurley donne 216,93 eV et l'expérience 219,71 eV. L'énergie d'ionisation a été fixée à 7,30 eV (alors que Matsen trouve 7,52 eV) et pour l'énergie de liaison on a obtenu 1,16 eV (au lieu de 1,195 eV dans le calcul de Karo et Olsen).

Il est clair que les simplifications proposées ne semblent pas affecter sensiblement la précision de la méthode du champ autocohérent. Il serait utile de voir si cette conclusion peut être généralisée à un grand nombre de systèmes.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) S. ABURTO, R. DAUDEL, R. GALLARDO, R. LEFEBVRE et R. MUÑOZ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1859.

- (²) I. FISHER, *Arkiv Fysik*, 5, 1952, p. 349.
- (³) A. C. HURLEY, *Quarterly Progress Report, Solid State and Molecular Physics Group*, M. I. T., 1957. (Ce travail a été effectué à l'aide des orbitales de Slater.)
- (⁴) A. M. KARO et A. R. OLSEN, *Quarterly Progress Report, Solid State and Molecular Physics Group*, M. I. T., 1956. (Dans ce cas, on a utilisé les orbitales de Hartree-Fock.)
- (⁵) J. MILLER, R. FRIEDMAN, R. HURST et F. MATSEN, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 1385.
- (⁶) C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1445.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du composé* $\text{UF}_6 \cdot 2\text{TiCl}_4$. Note (*) de MM. MICHEL MICHALLET, MAURICE CHEVRETON, PIERRE PLURIEN et DANIEL MASSIGNON, présentée par M. Francis Perrin.

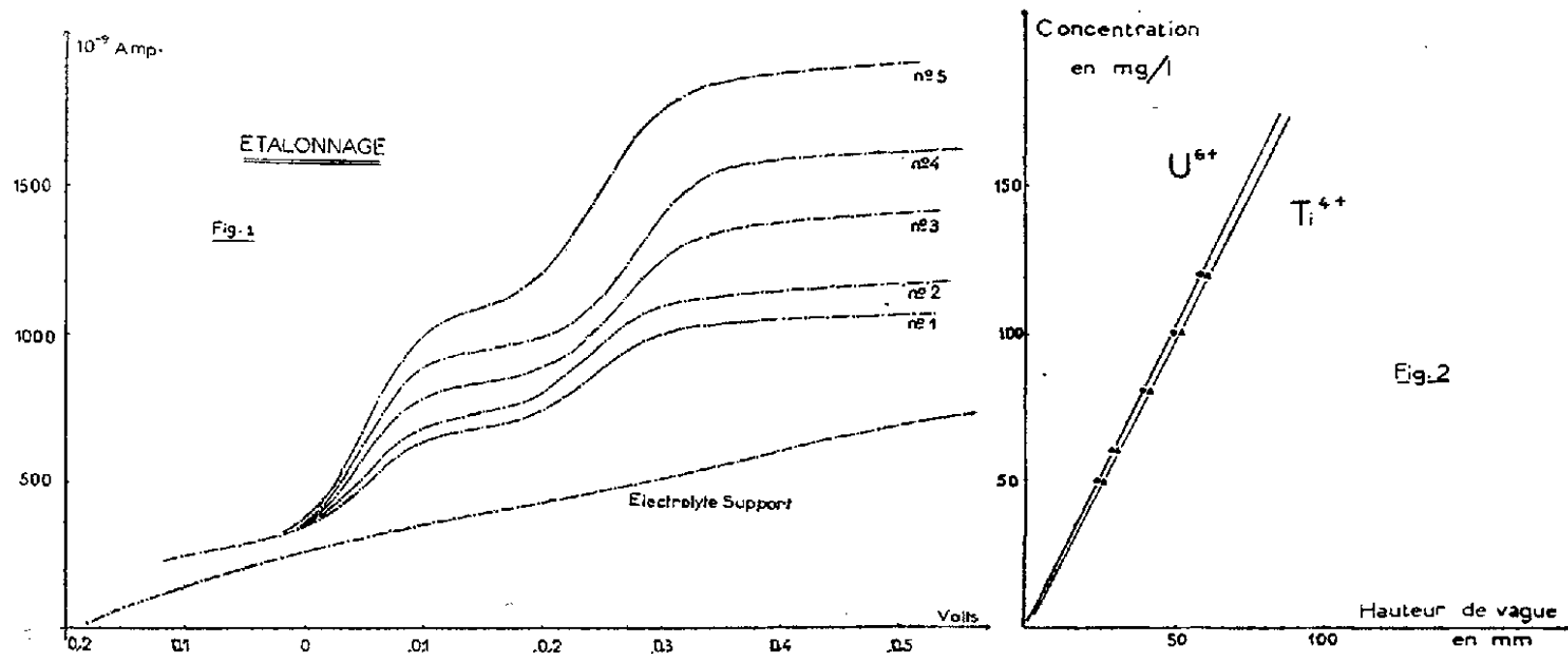
La réaction à froid de l'hexafluorure d'uranium et du tétrachlorure de titane conduit à une phase solide, caractérisée par son diagramme de diffraction X et dont la composition chimique répondrait à la formule $\text{UF}_6 \cdot 2\text{TiCl}_4$.

Un certain nombre de « complexes » ont été préparés à partir de UF_6 ⁽¹⁾. Par contre, la littérature ne mentionne que peu de composés résultant de la réaction de l'hexafluorure avec des halogénures de métaux de valence supérieure à trois.

En introduisant un excès de tétrachlorure de titane dans une ampoule contenant de l'hexafluorure d'uranium, on observe, à froid, le développement d'une coloration rouge intense dans la phase liquide (cette réaction se produit même entre phases solides à la température de l'air liquide). La phase liquide est séparée et distillée sous vide. Le résidu solide est hydrolysé en milieu suffisamment acide pour éviter la précipitation de l'hydroxyde de titane.

Le fluor est dosé volumétriquement par le nitrate de thorium en présence d'alizarine S ⁽²⁾, le chlore par le nitrate d'argent ⁽³⁾. L'uranium et le titane sont dosés par la méthode polarographique suivante :

En milieu modérément acide le titane présente une vague vers — 0,90 V ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$), l'uranium présente deux vagues, l'une vers — 0,98 V ($\text{U}^{6+} \rightarrow \text{U}^{5+}$) et l'autre vers — 0,18 V ($\text{U}^{5+} \rightarrow \text{U}^{4+}$). Ces tensions ne permettant pas de réaliser le dosage dans de bonnes conditions, nous avons complexé les deux ions au moyen de l'oxalate de potassium, artifice proposé par Vandebosch ⁽⁴⁾ pour le dosage du titane. L'étalonnage est réalisé au moyen de cinq solutions connues contenant des quantités variables de titane et d'uranium conformément au tableau I pour un électrolyte support dont la composition est la suivante : H_2SO_4 , M/2; $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,1 M; gélatine, 0,005 %; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 20 g/l.



Les courbes polarographiques relatives aux cinq solutions font l'objet de la figure 1. La courbe d'étalonnage correspondante fait l'objet de la figure 2.

TABLEAU I.

N° de la courbe.	Concentration en sulfate de titane (mg/l).	Concentration en acétate d'uranyle (mg/l).	Hauteur de vague (mm).	
			Ti ⁴⁺ .	U ⁶⁺ .
1.....	50	50	26	24
2.....	60	60	30,5	29
3.....	80	80	41,5	39,5
4.....	100	100	52	50
5.....	120	120	60,5	58

La solution provenant de l'hydrolyse du composé donne les résultats suivants : uranium, 727 mg/l; titane, 260 mg/l; fluor, 341 mg/l; chlore, 838 mg/l. Par rapport à la formule brute UF₆—2 TiCl₄, l'analyse manifeste un déficit de 5 % en chlore et de 12 % en titane. Ces deux écarts peuvent s'expliquer par le dégagement d'acide chlorhydrique qui se produit au moment de l'hydrolyse et par un léger trouble colloïdal d'hydroxyde de titane dans la solution à doser.

TABLEAU II.

Temps d'exposition : 5 heures ; longueur d'onde : Cu Kα = 1,5418 Å

i	Q ₂	sin ² θ exp. x 10 ⁴	sin ² θ cal. x 10 ⁴	hkl	i	Q ₂	sin ² θ exp. x 10 ⁴	sin ² θ cal. x 10 ⁴	hkl	i	Q ₂	sin ² θ exp. x 10 ⁴	sin ² θ cal. x 10 ⁴	hkl
FD	4,28	56	61	010	F	22,05	1409	1404	033	f	34,35	3184	3190	171
FD	6,94	145	151	100	tf	22,46	1462	1408	222	tf	34,91	3276	3277	414
tf	8,25	199	201	101	tf	22,95	1520	1469	302	FD	35,74	3412	3412	442
tf	8,44	215	212	110			1520	1520	004	FD	37,84	3770	3766	512
f	9,00	245	244	020	tf	23,14	1544	1525	050			3775	3775	500
tf	10,61	339	339	021	f	23,66	1611	1552	114	f	40,28	4179	4178	273
m	11,48	393	395	120	f	24,38	1706	1603	320	tf	41,06	4314	4308	371
m	12,15	443	441	102			1713	1713	232	f	41,78	4439	4440	435
			441	012			1713	1713	322	tf	42,45	4556	4552	117
			445	121	m	25,01	1787	1780	242	tf	43,13	4674	4681	542
FD	12,98	504	502	112	f	26,14	1941	1790	213	FD	44,44	4902	4899	027
F	14,29	609	604	200	tf	26,85	2040	2040	134	FD	46,13	5197	5204	037
			609	201	tf	27,11	2076	2069	034	FD	46,93	5348	5337	612
tf	15,30	696	700	130			2070	2070	312			5352	5352	462
f	15,64	727			f	27,94	2196	2196	060	FD	48,00	5522	5518	275
m	16,46	803	804	202	f	28,58	2288	2291	061	FD	49,24	5737	5732	446
f	17,21	875	871	103	FD	29,25	2388	2392	411	FD	49,80	5834	5833	328
f	18,53	1010			m	30,35	2581	2583	324	FD	50,63	5976	5971	560
tf	18,86	1045	1048	222	tf	30,94	2643	2637	162	f	51,56	6135	6130	293
f	19,43	1106	1099	023	tf	32,29	2853	2850	135	FD	57,30	7081		
tf	20,21	1193	1189	203	tf	32,59	2902			FD	58,69	7300	7300	428
tf	21,04	1289			tf	33,19	2997	2994	352			7309	7309	703
tf	21,38	1324	1319	301	tf	33,56	3056	3051	063	mD	67,13	8490	8491	409

i = intensité relative ; f = faible ; m = moyenne ; F = forte ; t = très ; D = diffuse

sin² θ cal. = 10⁻⁴ (151 h² + 61 k² + 95 l² - 45 hl)

Le composé solide est introduit sous boîte à gants dans un tube en verre spécial pour l'étude aux rayons X. On effectue un diagramme de poudre sur ce tube scellé. Les résultats sont indiqués dans le tableau II.

Toutes les raies, sauf six, peuvent être indexées dans le système monoclinique avec une maille de paramètres suivants :

$$a = 6,39 \text{ \AA}, \quad b = 9,87 \text{ \AA}, \quad c = 8,05 \text{ \AA}, \quad \beta = 79^{\circ} 10'.$$

Les six raies non classées sont faibles et probablement dues à des produits d'hydrolyse de l'échantillon.

Compte tenu du volume des ions fluorure, chlorure, uranium et titane ⁽⁵⁾ et dans l'hypothèse d'un assemblage compact, on montre que le contenu de la maille correspond assez exactement à $\text{UF}_6 \cdot 2 \text{TiCl}_4$. Dans ces conditions la densité théorique du produit serait égale à $2,45 \text{ g/cm}^3$, valeur que nous n'avons pu vérifier en raison de la sensibilité à l'hydrolyse du composé chlorofluoré.

(*) Séance du 8 juin 1959.

(1) H. MARTIN, A. ALBERS et H. P. DUST, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 265, 1951, p. 128-138.

(2) D. S. REYNOLDS et W. L. HILL, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11, 1939, p. 21.

(3) I. R. CALDWELL et MOYER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 7, 1935, p. 38.

(4) VANDENBOSCH, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 58, 1949, p. 552.

(5) L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*.

(Centre de 3^e cycle de Chimie générale,
Faculté des Sciences de Lyon
Centre d'Études Nucléaires de Saclay.)

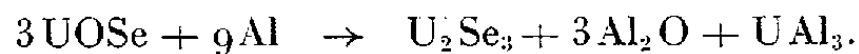
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le sélénium d'uranium, U_2Se_3 .*

Note (*) de M. **PARVIZ KHODADAD**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'auteur indique les procédés d'obtention et d'analyse chimique. La structure cristalline ainsi que certaines autres caractéristiques physiques et chimiques sont décrites. U_2Se_3 se révèle comme un composé doué de caractère métallique; il possède, en outre, un notable pouvoir réducteur.

Dans une précédente Note ⁽¹⁾, nous avons décrit la première phase de la série des sélénures inférieurs d'uranium, à savoir le composé U_3Se_3 . La phase suivante est constituée par le sélénure U_2Se_3 que nous présentons ici.

Conditions de formation. — 1° Quand on chauffe, sous vide, de l'oxysélénure d'uranium $UOSe$ ⁽²⁾ mélangé à de l'aluminium divisé, vers 1100° C une suite de réactions donne naissance au composé U_2Se_3 . L'aluminium s'empare de tout l'oxygène; il se forme du sous-oxyde Al_2O ⁽³⁾, volatil dans les conditions de l'expérience. Les mêmes conditions conduisant à la formation du sélénure U_2Se_3 , un atome d'uranium est libéré et va s'unir à l'aluminium qu'il trouve en son contact. Ainsi il se produit un alliage d'uranium et d'aluminium, qu'on retrouve, disséminé dans la masse réactionnelle, sous forme de petits globules métalliques. Nous avons identifié celui-ci par voies chimique et radiocristallographique. Il s'agit du composé UAl_3 étudié par Gordon et Kaufmann ⁽⁴⁾, Rundle et Wilson ⁽⁵⁾. Le spectrogramme X obtenu à partir des globules est bien celui décrit par ces auteurs. La réaction globale répond au schéma suivant :

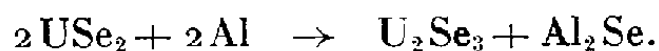


Il est à remarquer qu'on ne peut pas séparer le sélénure U_2Se_3 du composé UAl_3 auquel il se trouve mélangé. D'autre part, un atome sur trois d'uranium initiaux est perdu pour l'obtention du produit qui nous intéresse. Une légère modification de la réaction pare à ces inconvénients : Si l'on part d'un mélange d'oxysélénure et d'aluminium additionné de sélénure d'uranium, USe_2 ⁽⁶⁾ la réaction se déroule alors suivant la relation



Ainsi, on obtient le sélénure recherché à l'état pur.

2° Les sélénures USe_2 ⁽⁶⁾ mélangés à de l'aluminium divisé et chauffés sous vide à 1100° C conduisent également au composé U_2Se_3 . Il se forme en même temps un sous-sélénure d'aluminium, Al_2Se qui est volatil dans les conditions opératoires :



3° Les composés USe_3 (¹), USe_2 et U_3Se_5 maintenus sous une pression inférieure à 1/1000 mm Hg fournissent le séléniure U_2Se_3 après un chauffage de 3 h à 1350° C.

Le dépassement des températures indiquées ci-dessus conduit à une autre phase du système, phase que nous décrirons dans une prochaine Publication.

La méthode d'analyse. — L'analyse chimique de nos produits se fait dans l'appareil suivant : Un premier compartiment contient la prise d'essai sur laquelle on peut faire arriver une solution d'acide chlorhydrique, diluée et préalablement débarrassée d'air dissous. Dans le compartiment suivant se trouve une solution de nitrate d'argent brassée par un agitateur interne et tenue à l'abri de la lumière. On relie cet ensemble à une trompe de Sprengel. Quand l'appareil est vidé d'air on fait tomber de l'acide chlorhydrique sur le produit. De l'uranium passe en solution sous forme de chlorure UCl_4 vert, en même temps que se produit un dégagement gazeux. Ce gaz maintenu en contact de la solution de nitrate d'argent, se transforme partiellement en séléniure d'argent Ag_2Se . La partie résiduelle est recueillie à l'aide de la trompe; il s'agit d'hydrogène. Ensuite, on détermine quantitativement :

— l'uranium, recueilli à l'état d'oxyde à partir de la solution de chlorure;

— le sélénium, à partir du précipité de séléniure Ag_2Se séché jusqu'au poids constant sous vide et en présence de P_2O_5 ;

— l'hydrogène, en mesurant son volume qu'on ramène aux conditions normales.

Outre son intérêt particulier dans le cas des séléniures inférieurs d'uranium, cette méthode est fortement recommandable pour l'analyse des séléniures d'uranium en général. En effet, elle est sélective de ces composés et permet ainsi de déceler la présence de l'oxyséléniure UOSe , l'impureté la plus fréquemment rencontrée dans les séléniures d'uranium. Les méthodes d'analyse qui utilisent les réactifs oxydants tels que le brome ne permettent pas la différenciation entre les séléniures et l'oxyséléniure d'uranium.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

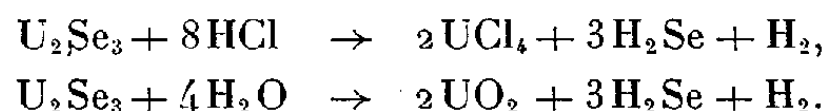
	U %.	Se %.	$\frac{\text{H}_2}{\text{U}_2\text{Se}_3}$ (*).
Trouvé.....	66,60	33,30	1,01
Théorie pour U_2Se_3	66,77	33,22	1

(*) En molécules.

Le séléniure U_2Se_3 est de couleur noire. L'étude de son spectrogramme X révèle une maille orthorhombique du type Sb_2S_3 . Les constantes du réseau sont $a = 11,33 \text{ \AA}$, $b = 10,94$ et $c = 4,06$. La densité calculée avec quatre molécules par maille est de $9,40 \text{ g/cm}^3$; nous trouvons expérimentalement $d_0^* = 9,42$.

La susceptibilité magnétique mesurée à la température ordinaire et rapportée à un atome de métal est $\chi_a = 3\,750 \cdot 10^{-6}$ C. G. S.

Étude des propriétés chimiques. — Le fait principal se dégage de l'action des acides chlorhydrique et acétique ainsi que celle de l'eau sur le composé U_2Se_3 ; en voici les schémas :



L'action de l'eau, réalisée naturellement à l'abri de l'air, est incomparablement plus lente, même à l'ébullition, que celle des acides.

La formation de l'hydrogène dans les réactions ci-dessus pourrait s'interpréter de deux façons :

— la présence de l'uranium dans l'état d'oxydation U^{3+} ; ceci impliquerait une structure purement ionique;

— l'apparition du caractère partiellement métallique due au passage de l'uranium à un état valenciel subnormal ⁽⁸⁾. Dans ce cas il existerait simultanément des liaisons de nature métallique à côté des liaisons ioniques. Cette éventualité devrait conférer une certaine conductibilité électrique à la substance à l'état solide; c'est en effet ce que nous avons observé.

Nous avons pu remarquer l'apparition de ce nouveau caractère déjà dans le séléniure U_3Se_5 .

Le séléniure U_2Se_3 est doué d'un fort pouvoir réducteur. Les solutions d'iode, de permanganate de potassium et même de ferricyanure de potassium sont réduites en son contact.

Vis-à-vis des réactifs chimiques courants, le séléniure U_2Se_3 se comporte comme les autres séléniures d'uranium que nous avons déjà décrits.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) P. KHODADAD, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1205.

(2) P. KHODADAD, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2286.

(3) COCHRAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2190.

(4) *J. Metals* (Transaction), 1950, p. 182.

(5) *Acta Crystall.*, 2, 1949, p. 148.

(6) P. KHODADAD, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 934.

(7) P. KHODADAD et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 462.

(8) FRIED et ZACHARIASEN, *Actes de la conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, 7, 1955, p. 272.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les sulfures et l'oxysulfure d'euporium*. Note (*) de MM. **LOUIS DOMANGE**, **JEAN FLAHAUT** et M^{lle} **MICHELINE GUITTARD**, transmise par M. Georges Chaudron.

La seule combinaison sulfurée de l'euporium décrite jusqu'ici est EuS ⁽¹⁾, ⁽²⁾. L'euporium y figure à l'état d'ions bivalents, ainsi qu'il ressort des mesures de susceptibilité magnétique ⁽³⁾.

Cet élément présente, par rapport à tous les autres lanthanides que nous avons étudiés jusqu'ici, une originalité marquée : dans les conditions où sont obtenus habituellement les sulfures Me₂S₃, nous avons seulement observé la formation de EuS.

Le sulfure d'euporium II EuS. — Ce composé est obtenu facilement par action d'hydrogène sulfuré sur l'oxyde d'euporium ⁽³⁾. A 500° C, après un chauffage prolongé, la transformation est presque totale, de faibles quantités d'oxysulfure pouvant seulement y être décelées. Nous préparons un produit rigoureusement exempt d'oxygène, en chauffant 1 h entre 1100 et 1200° C. C'est alors une poudre cristalline noir bleuté; de densité $d = 5,71$ et donnant à l'analyse : Eu % 82,5 (théorie, 82,58); S % 17,5 (théorie, 17,42).

Son spectre de rayons X s'interprète dans le système cubique type NaCl avec $a = 5,970 \pm 0,002$ Å. Le rayon ionique qu'on en déduit pour Eu⁺⁺, en admettant $R_{s-} = 1,84$ Å, vaut 1,15 Å. La densité calculée est de 5,745 g/cm³.

Chauffé sous une pression inférieure au millièème de millimètre de mercure, il perd par volatilisation, en 1 h à 1600° C, environ 7 % de son poids. Le résidu conserve l'aspect et le spectre de rayons X de EuS ainsi qu'une composition très voisine.

Chauffé à l'air, il ne s'oxyde que très lentement; après 21 h de chauffage à 400° C, son poids augmente de 2 %, sans que le spectre de rayons X présente de modifications. Par contre, à 600° C, on voit apparaître le spectre caractéristique de l'oxysulfure.

Eu₃S₄. — Ce composé est obtenu en chauffant à 600° C, dans un tube de pyrex scellé sous vide, le mélange 3 EuS + S correspondant à la formule cherchée. C'est une poudre noire. Son spectre de rayons X est cubique, du type Th₃P₄, comme celui de tous les sulfures Me₃S₄ des lanthanides. On a $a = 8,537 \pm 0,005$ Å, d'où une densité calculée de 6,27 g/cm³, très voisine de la valeur expérimentale $d_x^0 = 6,26$.

On sait ⁽⁴⁾ que les éléments cériques présentent un domaine d'homogénéité s'étendant de Me₃S₄ à Me₂S₃ (forme γ des sulfures trivalents) et appartenant au type cristallographique Th₃P₄. Lorsque l'élément peut exister, comme le samarium, sous forme d'ions bivalents et d'ions trivalents, on observe parallèlement au changement de composition une variation

importante des paramètres. Dans le cas de l'euporium, nous n'avons pu déceler, avec des produits plus riches en soufre que Eu_3S_4 , une dilatation appréciable de la maille. Cette phase est donc limitée ici à la seule composition stœchiométrique.

Essais de préparation de Eu_2S_3 . — Tous les essais de préparation de ce corps sont restés sans résultat : l'hydrogène sulfuré ne fournit avec l'oxyde Eu_2O_3 que le sulfure EuS même à 500°C , température la plus basse où la sulfuration commence à se manifester; le soufre agissant en quantité calculée sur EuS en tube scellé à 600°C ne donne qu'un mélange de polysulfure et de Eu_3S_4 .

Les paramètres a des sulfures cubiques Me_2S_3 γ des éléments cériques varient linéairement en fonction des rayons des ions trivalents (⁴). On peut par interpolation des valeurs publiées précédemment, prévoir : $a = 8,415 \pm 0,008 \text{ \AA}$ pour le composé hypothétique Eu_2S_3 .

Polysulfure d'euporium. — Ce composé est préparé en traitant, en tube scellé, EuS par un excès de soufre, pendant plusieurs jours à 600°C . En aucun cas nous n'avons pu obtenir la composition Eu_2S_4 , mais seulement $\text{Eu}_2\text{S}_{3,81}$ ainsi qu'il ressort de l'analyse : S % 28,68 (théorie pour Eu_2S_4 : 29,67, pour $\text{Eu}_2\text{S}_{3,81}$: 28,67), Eu % 71,50 (théorie pour Eu_2S_4 : 70,33, pour $\text{Eu}_2\text{S}_{3,81}$: 71,33). Le spectre de rayons X est quadratique, comme ceux des polysulfures non stœchiométriques de gadolinium, dysprosium et yttrium (⁵) $a = 7,86 \text{ \AA}$, $c = 8,03 \text{ \AA}$, $c/a = 1,021$.

La densité calculée sur la base d'une structure lacunaire en soufre avec quatre molécules $\text{Eu}_2\text{S}_{3,81}$ par maille est identique à la valeur obtenue expérimentalement : $5,70 \text{ g/cm}^3$. Nous n'avons pas observé de variations dans les dimensions de cette maille pour des préparations faites avec des teneurs en soufre inférieures. On peut cependant penser qu'il existe un domaine d'homogénéité s'étendant jusqu'à la stœchiométrie, mais qui correspond à des structures trop peu stables pour pouvoir être observées. Le produit isolé serait ainsi à la limite inférieure de ce domaine.

Chauffé dans le vide vers 500°C , pendant 5 h, le polysulfure ne présente aucune altération. Par contre à 600°C , il perd 7 % de son poids de soufre, et le résidu est constitué essentiellement de sulfure EuS .

Oxysulfure $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$. — Nous avons préparé ce composé en chauffant à 600°C pendant 7 jours le mélange $2 \text{ EuS} + 2 \text{ Eu}_2\text{O}_3 + \text{S}$.

Dans le but d'assurer la disparition complète de l'oxyde, nous utilisons un léger excès de sulfure et de soufre. Après réaction, on élimine l'excès de soufre par lavage au sulfure de carbone, puis on attaque par l'acide acétique au dixième, qui ne dissout que le sulfure en excès.

L'oxysulfure d'euporium est une poudre blanc rosé, possédant un spectre de rayons X hexagonal du type $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, avec $a = 3,87 \text{ \AA}$, $c = 6,68 \text{ \AA}$ et $c/a = 1,728 \pm 0,001$.

Il présente les mêmes caractères généraux que les autres oxysulfures de lanthanides (⁶).

Les susceptibilités magnétiques moléculaires, rapportées à un atome métallique, ont les valeurs suivantes à la température de 18° C :

$$\text{EuS} : \chi_m = 22\,600 \cdot 10^{-6}, \quad \text{Eu}_3\text{S}_4 : \frac{\chi_m}{3} = 11\,500 \cdot 10^{-6}, \quad \text{Eu}_2\text{S}_{3,81} : \frac{\chi_m}{2} = 5\,800 \cdot 10^{-6}.$$

La première correspond à celle de l'ion Eu^{++} , pour lequel on admet cependant une valeur plus élevée : $25\,700 \cdot 10^{-6}$. La susceptibilité du polysulfure est peu supérieure à celle de l'ion trivalent ($4\,940 \cdot 10^{-6}$) mais ceci constitue une règle générale pour tous les polycomposés que nous avons préparés. Celle de Eu_3S_4 est liée à la présence d'un ion Eu^{++} et de deux ions Eu^{+++} ($11\,860 \cdot 10^{-6}$). Tous les produits de composition intermédiaire présentent des susceptibilités correspondant à des mélanges des composés précédents, et varient linéairement en fonction de la teneur en soufre, entre les valeurs données plus haut.

En conclusion le sulfure d'euprium trivalent n'a pu être préparé, mais nous avons isolé deux combinaisons sulfurées où la trivalence de l'ion est assurée : l'oxysulfure $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, et le polysulfure $\text{Eu}_2\text{S}_{3,81}$. De plus, dans le sulfure Eu_3S_4 , deux ions sur trois sont également trivalents.

Ces faits sont à rapprocher, d'une part de l'existence de l'oxyde stable Eu_2O_3 , d'autre part de l'absence générale des dérivés sélénisés contenant des ions Eu^{+++} (6).

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) BECK et NOWACKI, *Naturwiss.*, 26, 1938, p. 495; NOWACKI, *Z. Krist.*, 99, 1938, p. 339.

(2) KLEMM et SENFF, *Z. anorg. Chem.*, 241, 1939, p. 259.

(3) L'oxyde que nous utilisons provenait de la Société des Terres Rares. Il renferme 99,8 % de Eu_2O_3 , l'impureté principale étant de l'oxyde de gadolinium.

(4) PICON et M^{me} PATRIE, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1769.

(5) FLAHAUT, M^{lle} GUITTARD et M^{me} PATRIE, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(6) BENACERRAF, *Thèse Doctorat État*, Faculté de Pharmacie, Paris, 1959.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude d'un diol cis-dextrogyre et de deux diols trans-dextrogyres dérivés du carvomenthène*. Note (*) de Mlle **POKSOON HAM**, MM. **GEORGES DUPONT**†, **JOSEPH WIEMANN** et **RAYMOND DULOU**, transmise par M. Marcel Delépine.

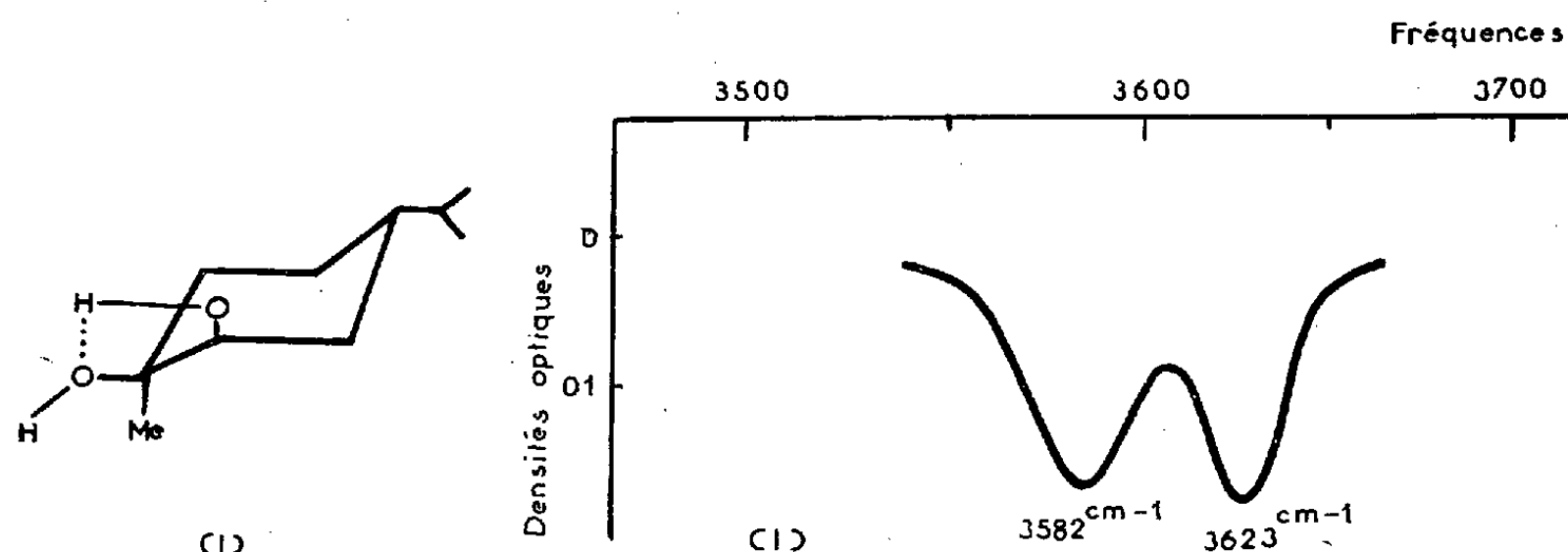
L'obtention de l'hydroxy-1 néoisocarvomenthol cis-dextrogyre (I) est décrite et sa structure établie; celle des hydroxy-1 néocarvomenthol dextrogyre (II) et hydroxy-1 isocarvomenthol dextrogyre (III) est précisée et leur structure bien établie.

L'hydroxylation du carvomenthène et les structures de quelques diols [1, 2] actifs (1) et inactifs (2) du carvomenthène ont déjà été étudiées, mais les détails de structure de certains des isomères sont mal connus.

Nous avons donc cru intéressant d'entreprendre à ce sujet quelques recherches, au cours desquelles nous avons identifié un isomère, qui ne paraît pas avoir été isolé jusqu'ici, et qui serait l'hydroxy-1 néoisocarvomenthol cis-dextrogyre (I); nous avons également identifié deux diols trans-dextrogyres (II et III), qui avaient déjà été étudiés, notamment par W. F. Neuhall (3).

Deux publications récentes indiquent la possibilité d'améliorer le rendement en diol dans l'oxydation de l'acide oléique et du bicyclo [2.2.1] heptène-2 (4); nous nous sommes servi de permanganate de potassium basique dilué, en refroidissant suffisamment pour que la température ne dépasse pas 0°.

Ce procédé d'hydroxylation appliqué au carvomenthène préparé à partir du limonène, nous a donné un cis-diol actif du carvomenthène, dont les cristaux se présentent en aiguilles brillantes blanches et qui fondent à 77°, $[\alpha]_D^{18} + 14^\circ$ (dans l'acétone à 5 %), $[\alpha]_{578} + 12^\circ,8$, $[\alpha]_{546} + 14^\circ,4$, $[\alpha]_{436} + 28^\circ$ (dans l'acétone à 5 %). D'autre part, le spectre infrarouge donne pour le groupement OH libre à 3 623 cm^{-1} une bande faible pour le OH chelaté à 3 582 cm^{-1} une bande faible; nous nous trouvons en présence de l'hydroxy-1 néoisocarvomenthol (I); on donne 3 618



cis-hydroxy-1 néoisocarvomenthol dextrogyre.

et $3\,580\text{ cm}^{-1}$ pour le dérivé inactif (³); on pourrait d'ailleurs le prévoir d'après le mode d'oxydation employé (arrivée de l'oxydant du côté le moins encombré et obtention du dérivé *cis*). Ce diol actif du carvomenthène n'a pas encore été décrit.

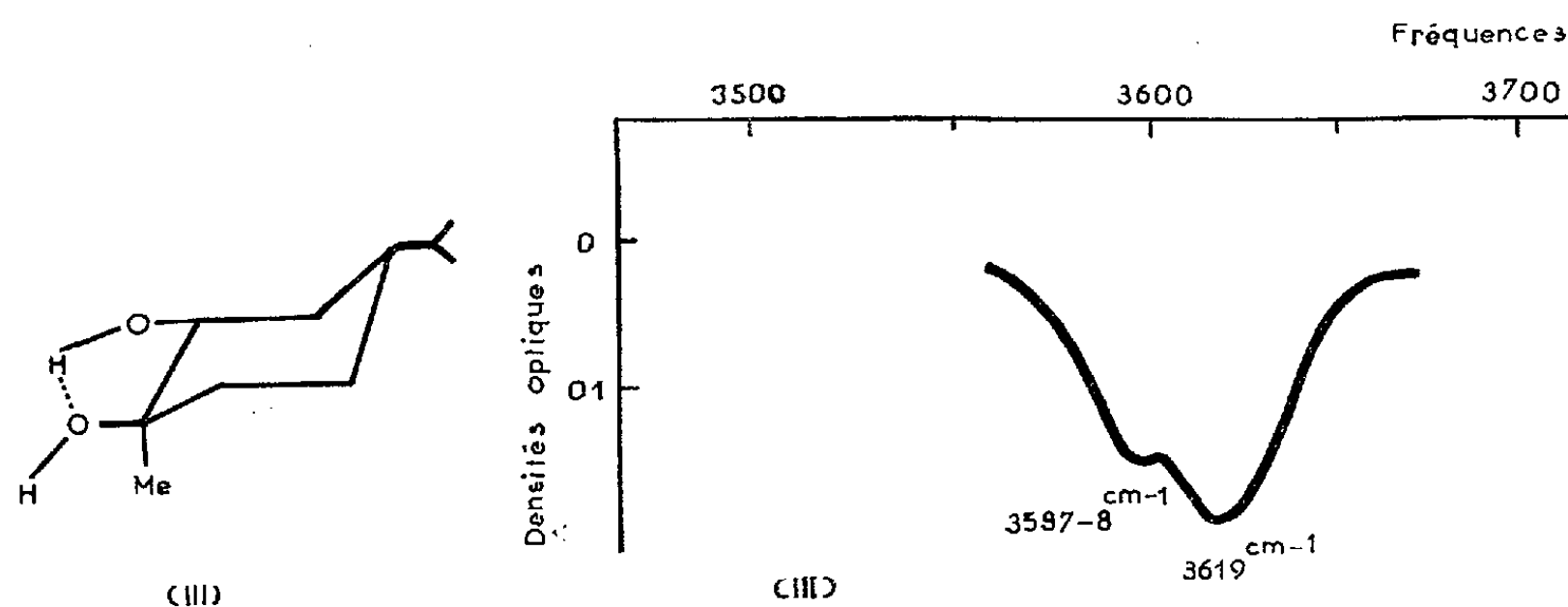
cis-hydroxy-1 néoisocarvomenthol (F 77°) : $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, calculé %, C 69,72; H 11,70; trouvé %, C 69,86; H 11,56.

mono-*p*-nitrobenzoate (F 111°) : $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$, calculé %, C 63,47; H 7,21; N 4,35; trouvé %, C 63,90; H 7,39; N 4,45.

Les deux diols *trans* droits ont déjà été préparés : c'est ainsi que W. F. Newhall par oxydation performique du carvomenthène a obtenu deux diols *trans* droits, l'un F 86,6-88°, 9, $[\alpha]_D^{25} + 48^\circ$ et l'autre F 54-55°, $[\alpha]_D^{25} + 25^\circ$, ce diol fondant à 55° ne semble pas dans ces expériences avoir été d'une grande pureté, l'analyse s'accorde mal avec la théorie.

Nous avons préparé ces deux diols selon sa méthode; nous avons réussi à séparer ce diol (F 55°) à l'état pur par plusieurs recristallisations dans le tétrachlorure de carbone anhydre, et nous l'avons caractérisé et identifié par le mono-*p*-nitrobenzoate et le spectre.

Le produit F 55°, $[\alpha]_D^{18} + 30^\circ$, $[\alpha]_{578} + 25^\circ,84$, $[\alpha]_{546} + 28^\circ,4$, $[\alpha]_{436} + 52^\circ,24$ serait l'hydroxy-1 isocarvomenthol (III); le spectre infrarouge donne, en effet, pour le OH chélaté une bande à $3\,597\text{ cm}^{-1}$ et pour le OH libre une bande à $3\,619\text{ cm}^{-1}$; on donne $3\,618$ et $3\,597\text{ cm}^{-1}$ (³) pour le dérivé inactif.



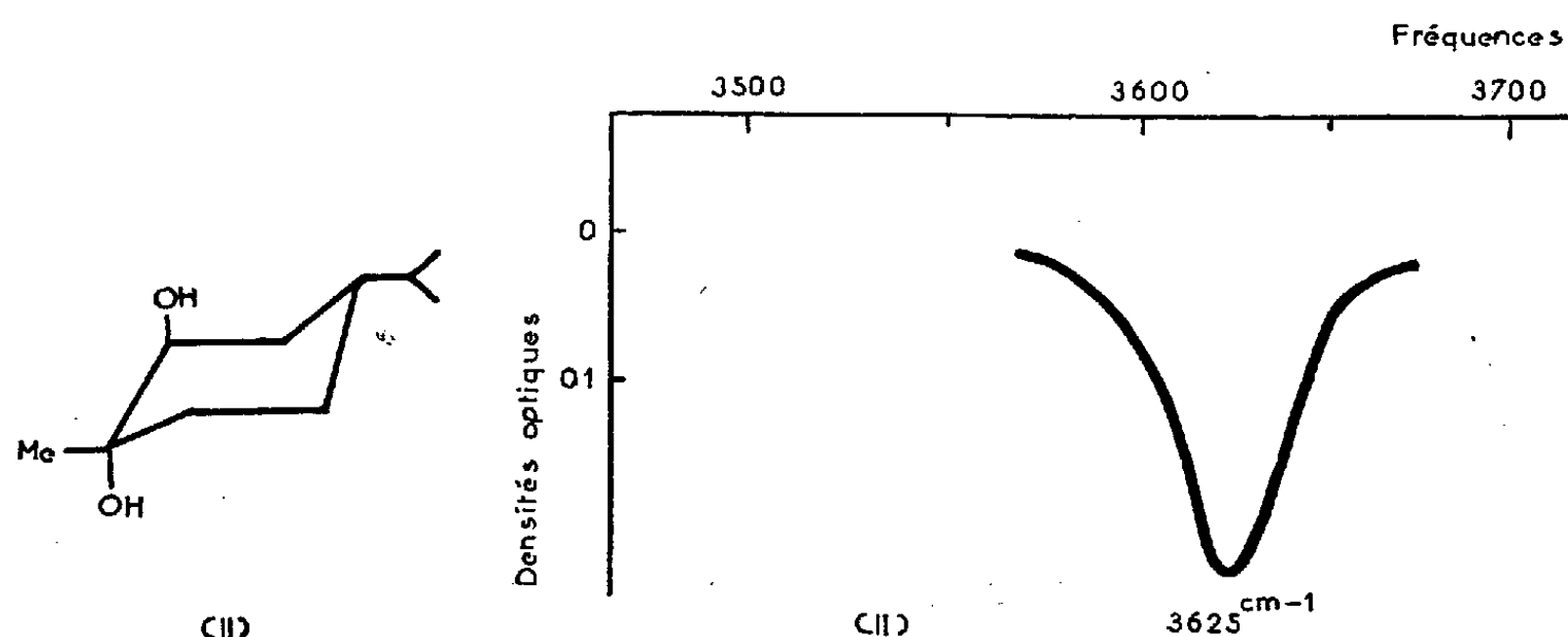
trans-hydroxy-1 isocarvomenthol dextrogyre.

trans-hydroxy-1 isocarvomenthol dextrogyre (F 55°) : $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, calculé %, C 69,72; H 11,70; trouvé %, C 69,24; H 11,65.

mono-*p*-nitrobenzoate (F 83°) : $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$, calculé %, C 63,47; H 7,21; N 4,35; trouvé %, C 63,45; H 7,22; N 4,46.

Le produit F 90°, $[\alpha]_D^{18} + 46^\circ$, $[\alpha]_{578} + 54^\circ$, $[\alpha]_{546} + 57^\circ,6$, $[\alpha]_{436} + 92^\circ,8$ (dans l'acétone à 5 %) serait l'hydroxy-1 néocarvomenthol *trans* droit, d'après le spectre infrarouge, qui conduit à admettre la structure (II); le groupement hydroxyle donne, en effet, une raie très

fine à $3\,625\text{ cm}^{-1}$; on donne $3\,624\text{ cm}^{-1}$ pour le dérivé inactif ⁽³⁾, ceci est en accord avec le mode d'obtention, l'époxyde peut, en effet, donner par ouverture soit (II), soit (III).



trans-hydroxy-1 néocarvomenthol dextrogyre.

trans-hydroxy-1 néocarvomenthol dextrogyre (F 90°) : $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, calculé %, C 69,72; H 11,70; trouvé %, C 70,23; H 11,86.

mono-*p*-nitrobenzoate (F 64°) : $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$, calculé %, N 4,35; trouvé %, N 4,69.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(¹) H. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 82, 1949, p. 11; H. MEERWEIN, A. OGAIT, W. PRANG et A. SERINI, *J. prakt. Chem.*, 113, 1926, p. 9.

(²) P. R. JEFFERIES et B. MILLIGAN, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4384.

(³) W. F. NEWHALL, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1274.

(⁴) B. WIBERG et A. SAEGBARTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2822.

(⁵) A. R. H. COLE et P. R. JEFFERIES, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4391.

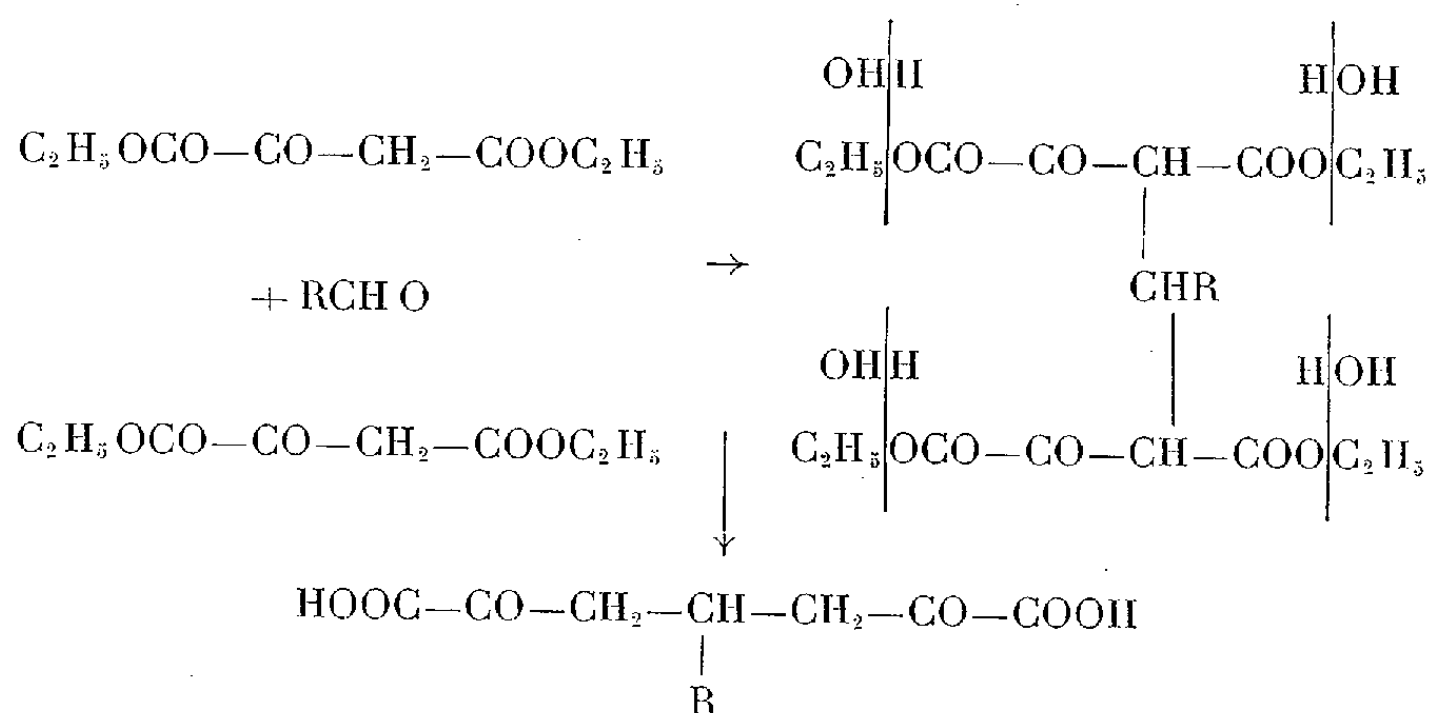
(⁶) Spectres faits avec un prisme de fluorure de lithium Perkin-Elmer double passage, simple faisceau, courbe de transmission. Solution : 0,008 mol/l dans CCl_4 . Cell. $\sim 3\text{ mm}$ au Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, par M^{lle} M.-L. Josien.

(Laboratoire de Chimie organique structurale,
École Normale Supérieure de Paris, 24, rue Lhomond, Paris, 5^e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques acides γ -alcoyl α, α' -dicéto- et dihydroxy-piméliques.* Note (*) de M^{lle} RÉGINE ONNO, transmise par M. Marcel Delépine.

Exposé d'un certain nombre de résultats obtenus au cours de recherches sur l'estérification et l'hydrogénation de deux termes de la série des acides γ -alcoyl α, α' -dicétopiméliques : les acides γ -méthyl- et γ -éthyl- α, α' -dicétopiméliques.

Préparation des acides γ -méthyl- et γ -éthyl- α, α' -dicétopiméliques. — Contrairement à ce qui avait été indiqué jusqu'à présent, ces diacides peuvent être préparés *directement* par hydrolyse et décarboxylation des esters alcoylidène-bis-oxalacétiques correspondants, produits de condensation des aldéhydes acétique et propionique avec l'ester oxalacétique en présence d'amines secondaires.

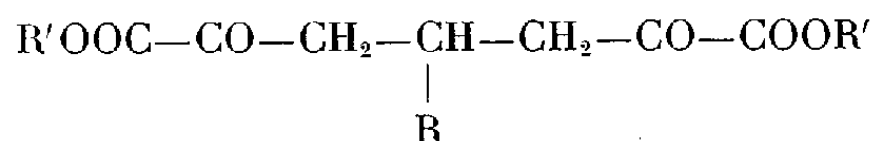


Les esters éthylidène-bis-oxalacétique ($\text{R}=\text{CH}_3$) et propylidène-bis-oxalacétique ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) conduisent ainsi respectivement aux acides γ -méthyl- et γ -éthyl- α, α' -dicétopiméliques.

Mode opératoire. — On porte et maintient au reflux pendant 2 h une suspension des esters éthylidène- et propylidène-bis-oxalacétiques dans une solution diluée d'acide chlorhydrique (30 %) en soumettant le mélange hétérogène à une agitation *intense* pour éviter la surchauffe des esters alcoylidène-bis-oxalacétiques peu solubles dans le milieu réactionnel. L'hydrolyse, contrôlée par le dégagement de gaz carbonique, est totale. Les produits bruts obtenus se présentent sous forme de sirops épais qu'on peut faire cristalliser par traitement à l'ester acétique. Les cristaux incolores fondant en se décomposant : l'acide γ -méthyl α, α' -dicétopimélique à 135°; l'acide γ -éthyl α, α' -dicétopimélique à 140°.

Les acides γ -méthyl- et γ -éthyl- α, α' -dicétopiméliques ont été caractérisés par les déterminations analytiques habituelles.

Diesters γ -méthyl- et γ -éthyl- α, α' -dicétopiméliques :



L'estérification directe des acides γ -alcoyl- α, α' -dicétopiméliques ainsi obtenus peut être effectuée avec de bons rendements par l'une ou l'autre des deux méthodes classiques : estérification par l'alcool en présence d'acide sulfurique, estérification par voie azéotropique.

γ -Méthyl- α, α' -dicétopimélate de méthyle. — Cet ester n'avait pu être préparé antérieurement que par l'action de l'alcool méthylique sur le dianhydride correspondant à l'ester éthylidène-bis-oxalacétique (¹). Il se présente sous forme d'un liquide sirupeux légèrement coloré, jaunissant après quelques jours. \bar{E}_{18} 176-178°; $\bar{E}_{0,1}$ 140-142°. Nous l'avons obtenu avec un rendement de transformation de 65 %.

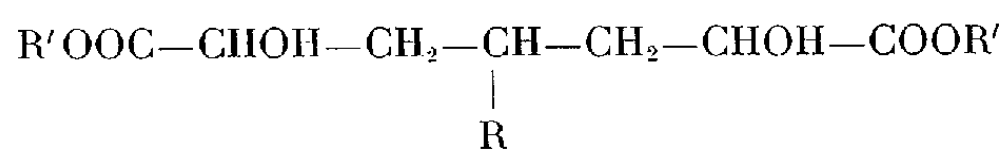
γ -Méthyl- α, α' -dicétopimélate d'éthyle. — Rendement de transformation, 70 %. $\bar{E}_{0,1}$ 141-143°, n_D^{20} 1,4570.

γ -Éthyl- α, α' -dicétopimélate de méthyle. — Rendement de transformation, 65 %. $\bar{E}_{0,1}$ 145-146°.

γ -Éthyl- α, α' -dicétopimélate d'éthyle. — Rendement de transformation, 70 %. $\bar{E}_{0,1}$ 147-148°, n_D^{25} 1,4557.

Les esters γ -alcoyl, α, α' -dicétopiméliques ont été caractérisés par les déterminations analytiques auxquelles ils ont été soumis ainsi que quelques-uns de leurs dérivés de la fonction carbonyle.

Diesters γ -méthyl- et γ -éthyl- α, α' -dihydroxypiméliques :



Ces esters ont été préparés par hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney des esters γ -méthyl- et γ -éthyl- α, α' -dicétopiméliques dans les conditions suivies pour l'ester α, α' -dicétopimélique (²).

γ -Méthyl- α, α' -dihydroxypimélate d'éthyle. — Nous avons obtenu cet ester avec un rendement de 35 % par hydrogénation catalytique du γ -méthyl- α, α' -dicétopimélate d'éthyle : liquide sirupeux incolore : $\bar{E}_{0,1}$ 155-156°.

Dosage de carbone et d'hydrogène : $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6$, calculé %, C 54,96; H 8,39; trouvé %, C 55,24; H 8,14.

Au cours de l'hydrogénation, on recueille un liquide mobile $\bar{E}_{0,1}$ 118-120° dont nous n'avons pas encore établi la constitution chimique.

γ -Éthyl- α, α' -dihydroxypimélate d'éthyle. — Cet ester obtenu avec un rendement de 25 % par hydrogénation catalytique du γ -éthyl α, α' -dicétopimélate d'éthyle est un liquide sirupeux incolore $\bar{E}_{0,1}$ 156-157°.

Au cours de l'hydrogénation, nous avons, dans ce cas encore, isolé un liquide mobile $E_{0,1}$ 120-122° dont l'étude est en cours.

Dosage de carbone et d'hydrogène : $C_{13}H_{24}O_6$, calculé %, C 56,52; H 8,69; trouvé %, C 56,65; H 8,50.

Ces esters γ -alcoyl, α, α' -dihydroxypiméliques ont été également caractérisés par les dérivés de la fonction OH, les dérivés acétylés ayant pu, seuls, être obtenus.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) E. BLAISE et H. GAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1, 1907, p. 76 et 86.

(2) H. GAULT et R. ONNO, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1872.

(C.E.R.C.O.A., Laboratoires du C.N.R.S., Bellevue.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photodimérisation du vinyl-9 anthracène*. Note (*) de MM. ROBERT LALANDE, RAYMOND CALAS et HENRI BOUAS-LAURENT, transmise par M. Marcel Delépine.

Il était connu que, dans des conditions diverses, le vinyl-9 anthracène conduisait à des polymères dans lesquels le noyau anthracénique est conservé. Les auteurs montrent qu'en présence de radiations ultraviolettes le vinyl-9 anthracène se dimérise par les sommets méso.

E. Bergmann et D. Katz ⁽¹⁾ ont préparé des polymères du vinyl-9 anthracène selon deux procédés :

1° En utilisant le peroxyde de benzoyle la polymérisation est difficile et lente (48 h à 90° puis 20 jours à 110° C en tube scellé) et conduit à un polymère jaune.

2° La polymérisation en présence de chlorure stannique est très rapide : avec de faibles quantités de catalyseur on obtient un produit soluble d'une pure fluorescence bleue ; avec de plus grandes quantités de catalyseur, on isole des produits insolubles d'une faible fluorescence jaune.

Les auteurs admettent que le premier est un pur polymère vinylique tandis que les seconds contiennent des liaisons transversales mettant en jeu des noyaux anthracéniques.

Ils affirment n'avoir pu détecter en aucun cas les bandes du vinyle (990 et 933 cm^{-1}) par spectroscopie infrarouge, et les spectres ultraviolets de ces produits sont identiques à celui de l'anthracène.

Les auteurs ont donc obtenu des polymères vinyliques dans lesquels le noyau anthracénique est conservé.

On pouvait se demander si en présence de radiations ultraviolettes on observerait une polymérisation du même type ou si le vinyl-9 anthracène se comporterait comme de nombreux dérivés anthracéniques qui se dimérisent au niveau des sommets méso ⁽²⁾.

En exposant aux radiations ultraviolettes une solution de 1 g de vinyl-9 anthracène (F 64-65°) préparé selon la méthode de Hawkins ⁽³⁾ reprise par E. Bergmann et D. Katz, dans 80 ml d'éther ordinaire au reflux du solvant pendant 24 h, on obtient environ 30 % d'un produit F 250-255° (point de fusion instantané) que nous avons identifié au dimère du vinyl-9 anthracène.

En effet :

1° Le produit est blanc et très peu soluble dans les solvants organiques (comme tous les photopolymères) ⁽²⁾.

2° Par décomposition thermique (sous 1 mm) il donne le monomère jaune F 65°.

3° Analyse : calculé %, C 94,10 ; H, 5,90 ; trouvé %, C 93,98 ; H 6,05.

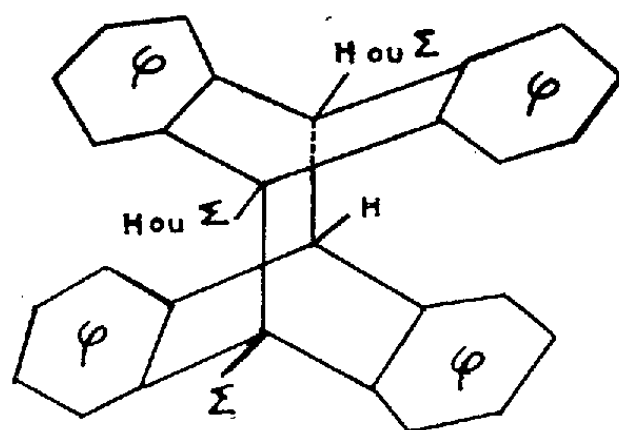
4° Par ébulliométrie dans le benzène nous avons trouvé une masse moléculaire égale à 390; celle du dimère est 408.

5° Il n'est pas fluorescent, ce qui est en rapport avec la saturation des sommets 9 et 10.

6° Le spectre ultraviolet est caractéristique de celui d'un dérivé dihydroanthracénique (⁴). Le composé n'absorbe pas au-delà de 3000 Å, contrairement aux dérivés anthracéniques. On note les maximums : 2320 Å ($\log \varepsilon = 3,8$), 2720 Å (3,02), 2820 Å (2,81).

7° Dans le spectre infrarouge réalisé à l'état solide en pastille de bromure de potassium on a pu mettre en évidence deux bandes à 915 et 998 cm^{-1} (analogues à celles observées à 930 et 989 cm^{-1} dans le monomère) qui sont caractéristiques du groupement vinylique (⁵).

Un tel faisceau de preuves nous permet de conclure que ce composé est un dimère anthracénique du type Linebarger (⁶) :



(*) Séance du 27 juillet 1959.

(¹) E. BERGMANN et D. KATZ, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3216-3217.

(²) R. CALAS et R. LALANDE, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 763.

(³) E. G. E. HAWKINS, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3858.

(⁴) R. A. FRIEDEL et M. ORCHIN, *U. V. Spectra of Aromatic Compounds*, J. Wiley and Sons, Inc. N. Y., n° 114, 1951.

(⁵) J. LECOMTE, *Hand. Phys.*, Springer Verlag, 26, 1958, p. 412.

(⁶) C. E. LINEBARGER, *Amer. Chem. J.*, 14, 1892, p. 599.

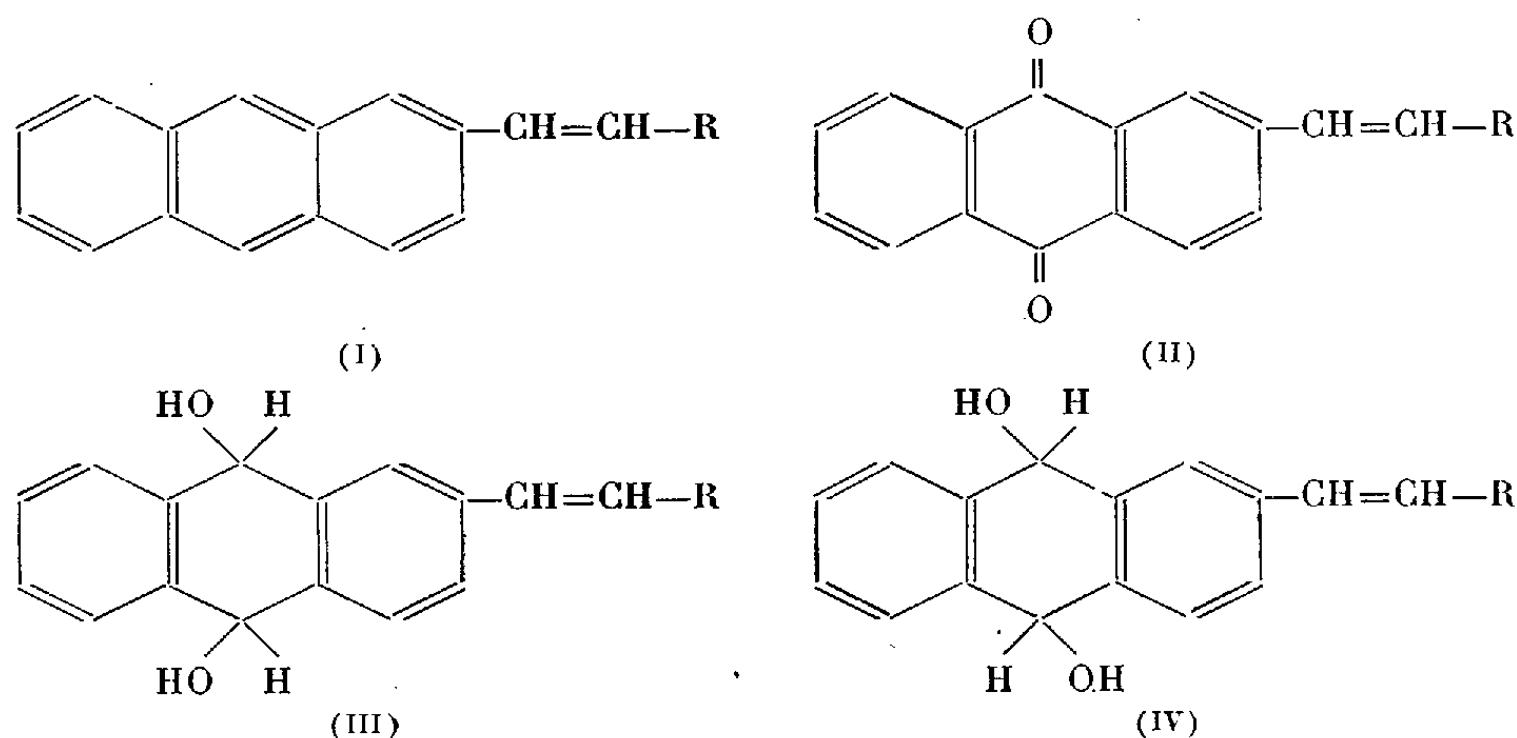
(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Bordeaux.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés de l'acide [β' -anthraquinonyl] β -acrylique.* Note de MM. **ANDRÉ ÉTIENNE**, **GEORGES IZORET** et **FRANÇOIS MORITZ**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Description de dérivés de l'acide [β' -anthraquinonyl] β -acrylique avec passage à l'acide [β' -anthryl] β -acrylique et transformation de ces deux acides respectivement en β -vinyl anthraquinone et en β -vinyl anthracène.

Les dérivés vinyliques de l'anthracène retiennent depuis peu l'attention des chercheurs, sans doute en raison de leur transformation en polymères anthracéniques, susceptibles d'avoir un certain intérêt pratique, lié aux propriétés spéciales de l'anthracène et de ses dérivés.

Le β -vinyl anthracène (I_a) notamment est un composé de base qui mérite une certaine considération car sa préparation, décrite assez récemment ⁽¹⁾ ⁽²⁾, est relativement simple : déshydratation de l'alcool [anthryl-2']-1 éthylique, obtenu par réduction de la cétone méthylée provenant de l'acétylation directe de l'hydrocarbure.



a. $R = H$; *b.* $R = CO_2H$; *c.* $R = CO_2-CH_2-CH_3$.

L'intérêt de la β -vinyl anthraquinone (II_a), autre tête de série, à notre connaissance encore inconnue, ne serait pas moins grand si l'on s'en rapporte aux multiples propriétés des anthraquinones ayant donné lieu à des utilisations.

La présente Note a pour but de décrire notamment le moyen d'obtenir ces deux composés ainsi que l'acide [β' -anthryl] β -acrylique (I_b) à partir d'un corps facilement accessible, l'acide [β' -anthraquinonyl] β -acrylique (II_b).

Bien que celui-ci ait déjà été obtenu par réaction de Perkin avec la β -formyl anthraquinone ⁽³⁾, nous avons préféré toutefois, pour cette préparation, utiliser la réaction de Doebner, c'est-à-dire la condensation de l'aldéhyde anthraquinonique avec l'acide malonique en présence de pyridine. L'acide [β' -anthraquinonyl] β -acrylique obtenu, $F_{\text{inst}} 358^\circ$, est

facilement sublimable, propriété mise à profit pour sa décarboxylation en β -vinyl anthraquinone (II_a). Ainsi les vapeurs entraînées par un courant d'azote, sur une colonne verticale formée par un empilage de rondelles de toile de cuivre réduit, chauffées vers 400° , se transforment en vapeurs, facilement condensables, de la β -vinyl anthraquinone ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$), aiguilles (acétone), $F_{\text{inst}} 169^\circ$. Ce procédé convient beaucoup mieux que la méthode habituelle de décarboxylation des acides cinnamiques en styrènes, par chauffage dans la quinoléine en présence de cuivre.

Ce dérivé vinylique peut être polymérisé, en solution dans le benzène à l'ébullition, avec l'azoisobutyronitrile comme initiateur. Le polymère obtenu, la poly β -vinyl anthraquinone ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$) $_n$, se présente sous forme de poudre jaune, insoluble dans le benzène, $F 200-210^\circ$.

L'acide [β' -anthraquinonyl] β -acrylique (II_b) permet aussi de préparer l'acide [β' -anthryl] β -acrylique (I_b) par l'action de certains réducteurs, comme il va l'être indiqué maintenant.

L'utilisation du borohydrure de potassium, dont on connaît l'emploi pour réduire les anthraquinones en anthraquinols, a d'abord été envisagée. L'action de BH_4K sur l'acide quinonique (II_b) ou plutôt sur le sel de potassium en solution méthanolique, vers 50° , fournit surtout l'isomère de haut point de fusion (IV_b), $F_{\text{inst}} 228-230^\circ$, des deux quinols stéréoisomères, indiqués ci-dessous, de l'acide [dihydroxy-9'-10' dihydro-9'-10' anthryl-2'] β -acrylique ($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$). Cette réduction se fait avec de mauvais rendements et donne un acide difficile à purifier.

La voie détournée, qui consiste à partir de l'ester éthylique de l'acide quinonique (II_c) est plus sûre. Pour cela, l'acide (II_b) est transformé, par le chlorure de thionyle, en son chlorure ($\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}$), paillettes (benzène), $F_{\text{inst}} 198^\circ$, lequel, par action de l'alcool en présence de pyridine, fournit facilement le [β' -anthraquinonyl] β -acrylate d'éthyle (II_c) ($\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4$), aiguilles (benzène), $F_{\text{inst}} 166^\circ$.

Cet ester est transformé, par action de BH_4K dans le méthanol, à froid, en le mélange des deux quinols esters stéréoisomères, cis (III_c) et trans (IV_c) du [dihydroxy-9'-10' dihydro-9'-10' anthryl-2'] β -acrylate d'éthyle ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$). Les deux corps se séparent par leurs différences de solubilités dans le méthanol, l'isomère de bas point de fusion (probablement cis), prismes (benzène), $F_{\text{inst}} 162-163^\circ$, étant plus soluble que l'isomère de haut point de fusion (probablement trans), aiguilles (méthanol) $F_{\text{inst}} 214-216^\circ$.

La saponification par la lessive de soude diluée, dans le méthanol, conduit aux deux stéréoisomères correspondants de l'acide [dihydroxy-9'-10' dihydro-9'-10' anthryl-2'] β -acrylique ($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$); isomère de bas point de fusion (III_b), $F_{\text{inst}} 208-210^\circ$, paillettes (méthanol), et isomère de haut point de fusion (IV_b), $F_{\text{inst}} 228-230^\circ$, paillettes (méthanol), ce dernier semblable à celui préparé par réduction du sel de potassium de l'acide quinonique (II_b), par BH_4K , comme indiqué ci-dessus.

Une réduction subséquente des deux quinols esters stéréo-isomères (III_c et IV_c), par le zinc en présence d'acide acétique, les transforme l'un et l'autre en le [β' -anthryl] β -acrylate d'éthyle (C₁₉H₁₆O₂), feuillets (acide acétique), F_{inst} 188-189°. On peut signaler que d'autres réducteurs tels que KI ou Fe dans l'acide acétique et TiCl₃ en milieu acide donnent de moins bons résultats.

La saponification de l'ester anthracénique (I_c), dans l'alcool, par la lessive de soude diluée, donne le sel de sodium de l'acide qui ne peut être transformé en l'acide (I_b) que par ébullition dans une solution acétique chlorhydrique.

Comme prévu, les deux quinols acides (III_b et IV_b), réduits par le zinc acétique, donnent le même acide (I_b).

Ces processus, un peu longs pour obtenir l'acide [β' -anthryl] β -acrylique (I_b), (C₁₇H₁₂O₂), lamelles jaunes (alcool), sublimables, F_{inst} 316-318°, se justifiaient par la difficulté connue de réduction directe des anthraquinones en anthracènes et par la crainte d'une attaque de la double liaison par les réducteurs violents.

Toutefois on a remarqué que le chauffage, pendant plusieurs heures, de l'acide [β' -anthraquinonyl] β -acrylique (II_b), dans le diméthylformamide comme solvant, en présence de zinc et de lessive de soude concentrée, donne lieu aussi à la formation de l'acide anthracénique (I_b) avec des rendements assez faibles (20 %). Dans cette méthode de réduction, l'attaque du solvant intervient avec formation de diméthylamine. Néanmoins, il importe tout de suite d'attirer l'attention sur l'intérêt de cette méthode de réduction directe d'un dérivé quinonique en le dérivé anthracénique correspondant qu'on se propose de généraliser.

Enfin, pour terminer, signalons que nous avons obtenu le β -vinyl anthracène (I_a), aiguilles jaunes (toluène), F_{inst} 188-189°, par décarboxylation de l'acide [β' -anthryl] β -acrylique (I_b) par application de la technique de passage des vapeurs du produit à 350° sur du cuivre réduit, comme pour obtenir la β -vinyl anthraquinone. Pour mémoire, signalons que la polymérisation du vinyl-2 anthracène a déjà été signalée ⁽²⁾.

(¹) E. G. E. HAWKINS, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3858.

(²) E. BERGMANN, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3216.

(³) Farben fabriken vorm. Friedr. Bayer und Co, D. R. P. 282.265, 1915; C. I, 1915, p. 516; ECKERT, *Monatshefte*, 35, 1914, p. 290.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réactivité de l'acide benzalpyruvique vis-à-vis de différentes cétones*. Note de MM. **LOUIS JUNG** et **PAUL CORDIER**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'acide benzalpyruvique se condense équimoléculairement avec les cétones en milieu alcalin suivant une réaction du type Michaël qui peut être suivie d'une réaction de cétolisation selon la cétone envisagée.

Poursuivant les recherches sur les acides α -cétoniques aromatiques et leur réactivité vis-à-vis des cétones ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, nous nous sommes proposé de comparer le comportement d'un acide α -cétonique β -éthylénique tel que l'acide benzalpyruvique.

Nous indiquons dans la présente Note les résultats essentiels de cette étude en cours.

1. L'acide benzalpyruvique se condense équimoléculairement avec la cyclohexanone en milieu aqueux alcalin (concentration en potasse libre environ 3 %) à + 2°. Après un contact prolongé de 8 jours le liquide est acidifié par l'acide chlorhydrique dilué, un produit sirupeux précipite qui se solidifie lentement; on l'extrait par l'éther. La solution étherée abandonne rapidement un composé cristallisé incolore qu'on sépare par filtration.

Ce corps acide représente le produit essentiel résultant de la condensation, rendement : 50 % environ; il retient de l'eau de cristallisation qu'il perd vers 100°, F (anhydre) 185°. Analyse pour $C_{16}H_{18}O_4 + 1/2 H_2O$: calculé %, C 67,9; H 6,72; trouvé %, C 67,91; H 6,56.

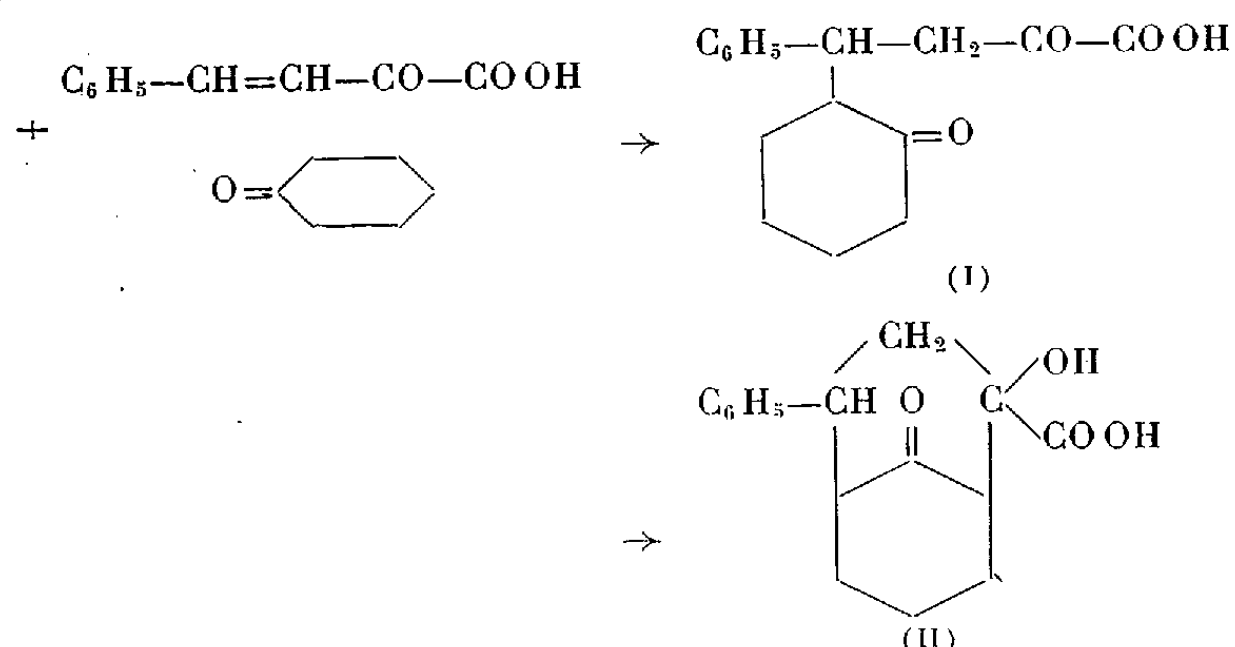
Poids moléculaire déterminé par acidimétrie sur le produit hydraté 281,5, théorie 283; poids moléculaire du corps anhydre après passage 1 h à 100°, 275, théorie 274. Soluble dans les liqueurs bicarbonatées et alcalines, ce composé apparaît stable en milieu alcalin à chaud. En solution bicarbonatée il ne réduit pas une solution diluée de permanganate de potassium, il ne présente donc pas de double liaison.

Dissous dans l'alcool éthylique il ne donne aucune réaction colorée avec le perchlorure de fer, ce qui laisse présager qu'il ne contient pas de fonction carbonyle énolisable et, en particulier, ne contient pas de groupement $-CH_2-CO-COOH$.

Il donne une monosemicarbazone $F_{dec} 205-215^\circ$, une monooxime $F_{dec} 223-227^\circ$, ce qui est en accord avec la présence d'une fonction cétonique. Soumis à l'action d'un mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium fondu, il donne un ester monoacétique $F 181^\circ$ dont la formation précise la présence d'une fonction alcool.

Ces résultats nous permettent de penser que la cyclohexanone s'est fixée sur la double liaison de l'acide benzalpyruvique selon une réaction de Michaël, le produit formé (I) subit immédiatement une cyclisation

par une réaction céto-lique pour donner l'acide bicyclique α -alcool γ -cétonique (II)

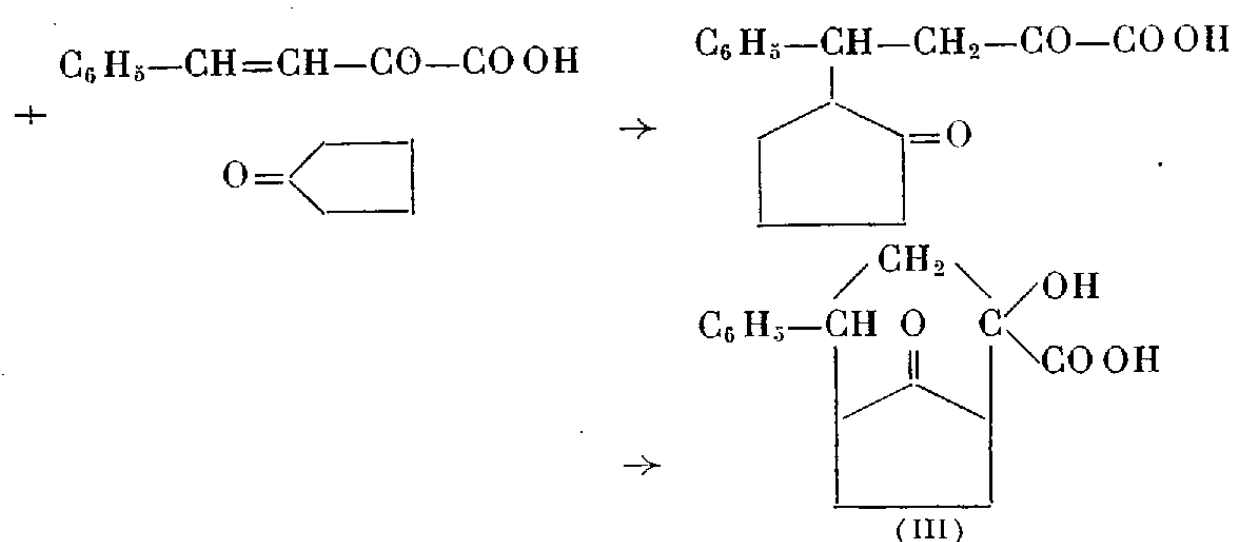


Les spectres ultraviolets et infrarouges confirment cette structure (II) et celle de l'ester monoacétique (⁵).

2. Un même processus expérimental a été réalisé en remplaçant la cyclohexanone par la cyclopentanone; l'emploi de la soude comme réactif condensant s'est avéré plus avantageux (concentration environ 5 %).

Nous avons isolé un composé cristallisant dans l'éther et retenant une molécule d'eau. F (anhydre) 158°; rendement 28 %.

Analyse pour $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$: calculé %, C 67,2; H 5,91; trouvé %, C 67,4; H 6,10. Ce corps présente des réactions semblables à celles du composé (II); il donne une monosemicarbazone F_{déc} 190°, un ester monoacétique F 126°. Ces résultats s'accordent avec la structure (III) d'un acide bicyclique α -alcool γ -cétonique dont la formation s'explique comme dans le cas de celle du corps (II).



Les spectres ultraviolets et infrarouges confirment cette formule.

3. Dans le but de pouvoir isoler un composé résultant de la fixation de la cétone par la seule réaction de Michaël nous avons porté notre choix sur la propiophénone dont la constitution ne permet pas de prévoir un deuxième stade de réaction de céto-liquation.

Nous avons donc mis en contact équimoléculairement l'acide benzal-pyruvique et la propiophénone en milieu hydroalcoolique en présence

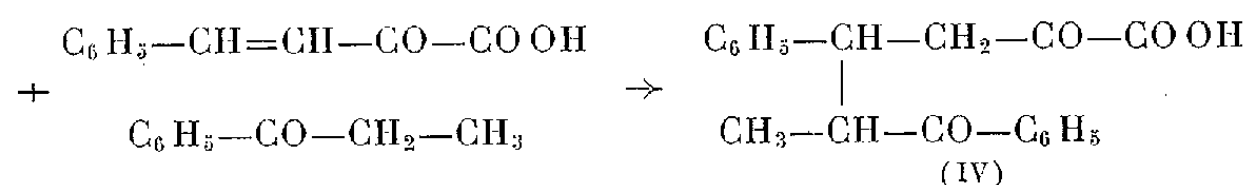
de soude (alcalinité libre 4 %), le mélange étant maintenu 5 jours à + 2°. Après précipitation en liqueur aqueuse chlorhydrique, extraction étherée, séparation par une solution bicarbonatée, l'acidification donne un produit solide d'aspect vitreux légèrement coloré que nous n'avons pu jusqu'à présent faire cristalliser; rendement 85 %.

Le poids moléculaire déterminé par acidimétrie est de 312, théorie pour le composé issu de l'association molécule à molécule $C_{19}H_{18}O_4 = 310$.

Ce composé acide, soluble dans les liqueurs bicarbonatées et alcalines, n'est pas décomposé à chaud en milieu alcalin. Nous avons obtenu une disemicarbazone $F_{dec} 199^\circ$, résultat concordant avec la présence de deux groupements carbonyle.

En milieu alcoolique cet acide donne avec le perchlorure de fer une intense coloration mauve qui s'intensifie par addition d'eau; cette réaction rappelle celle des acides de la série benzylpyruvique et confirme la structure d'acide α -cétonique du corps obtenu.

Ces faits sont en faveur de la constitution (IV) d'un acide α,ε -dicétonique (acide α -céto γ -phényl δ -méthyl δ -benzoyl n -valérianique) résultant de la fixation de la propiophénone sur la double liaison de l'acide benzalpyruvique selon une réaction du type Michaël



(1) P. CORDIER, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1440; 205, 1937, p. 918; 225, 1947, p. 388.

(2) P. CORDIER et J. KRISTENSEN, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2419; J. KRISTENSEN, *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1955.

(3) M. F. MANI, *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1955.

(4) P. CORDIER et P. GOUSTILLE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3350; P. GOUSTILLE, *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1958.

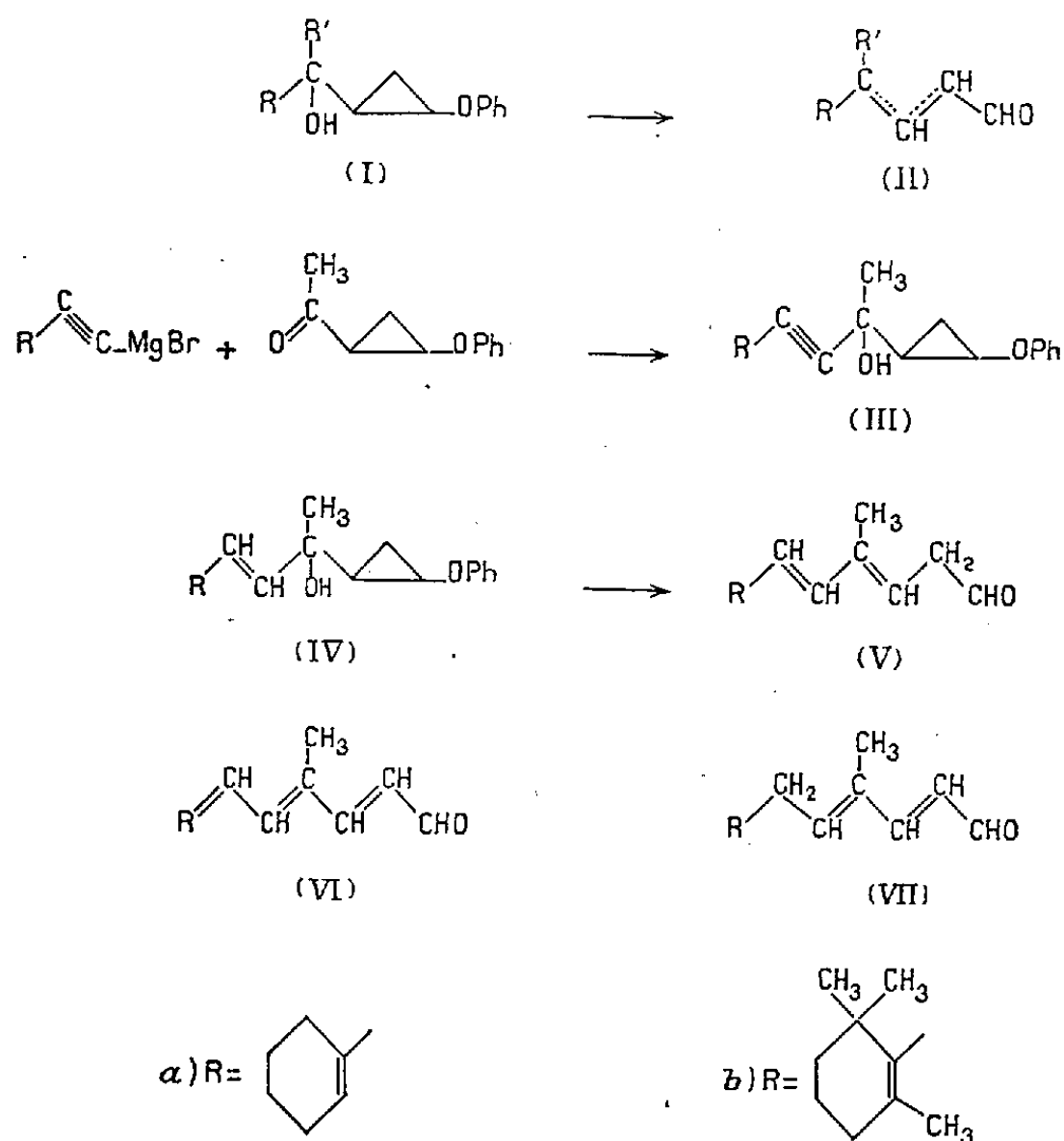
(5) L'étude spectrale a été réalisée dans le laboratoire de M. le Professeur Ourisson dont les conseils nous ont été très profitables.

(Laboratoire de Pharmacie Chimique, Faculté de Pharmacie de Strasbourg.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'aldéhydes triéthyléniques apparentés à la vitamine A*. Note (*) de M. **MARC JULIA** et M^{lle} **GEORGETTE TCHERNOFF**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

A partir de phénoxycyclopropylméthylcétone et de carbures cyclohexényl-acétyléniques, on a préparé des carbinols puis des aldéhydes possédant une partie du squelette de la vitamine A et trois doubles liaisons. Plusieurs isomères ont été obtenus, correspondant à des dispositions différentes de ces doubles liaisons.

Nous avons décrit récemment ⁽¹⁾ une nouvelle méthode générale de préparation d'aldéhydes éthyléniques (II) par action des acides minéraux sur des alcools phénoxy-2 cyclopropaniques primaires, secondaires ou tertiaires (I). Suivant les cas, on obtenait l'aldéhyde $\alpha.\beta$ -éthylénique ou son isomère $\beta.\gamma$.



Nous avons essayé d'utiliser cette méthode dans le domaine de la synthèse de la vitamine A et des caroténoïdes, car elle permettait d'allonger la chaîne de quatre carbones à la fois. Pour une étude préliminaire nous avons condensé le dérivé de Grignard de l'éthynylcyclohexène avec la méthylphénoxy-2 cyclopropylcétone ⁽¹⁾, ce qui nous a donné le carbinol (IIIa) (75 %) $C_{19}H_{22}O_2$, $E_{0,01}$ 150-170° (température du four) n_D^{21} 1,5576, dont nous avons réduit la triple liaison en double liaison par

l'hydrure de lithium et d'aluminium. Le carbinol (IV *a*) (83 %) $C_{19}H_{24}O_2$, $\bar{E}_{0,03} 162^\circ$, $n_D^{23} 1,5523$, ainsi obtenu a été traité en milieu acide pour effectuer la transformation désirée.

Par repos dans l'acétone aqueuse contenant un peu d'acide chlorhydrique (0,05 M) à 0° pendant 45 mn (⁶), on obtient un produit aldéhydique (53 %) $C_{13}H_{18}O$, $\bar{E}_{0,04} 115-120^\circ$, $n_D^{23} 1,5750$, λ_{max} 270 et 280 m μ ; inflexion à 262 m μ , ϵ 29 000, 22 900 et 23 300. Semicarbazone (SC) F 155° (du méthanol) $C_{14}H_{21}ON_3$, λ_{max} 272 m μ , inflexions à 262 et 282 m μ , ϵ 49 000, 41 700 et 40 900. Dinitro-2.4 phénylhydrazone (DNP), orange F 148° (du méthanol) $C_{19}H_{22}O_4N_4$, λ_{max} 268 et 360 m μ , ϵ 37 000 et 23 000.

On retrouve le même chromophore vers 270 m μ pour l'aldéhyde et ses deux dérivés, ce qui fait attribuer au produit obtenu la formule (V *a*) où les trois doubles liaisons sont conjuguées entre elles, mais isolées du carbonyle.

Par traitement direct du carbinol (IV *a*) avec le réactif DNP, nous avons obtenu un autre dérivé; aiguilles violettes, F 208° (de l'alcool) $C_{19}H_{22}O_4N_4$, λ_{max} 266, 340 et 408 m μ , ϵ 14 500, 15 500 et 30 000. Cette absorption ultraviolette est celle d'un dérivé de carbonyle trois fois conjugué (²); ce dérivé est donc celui de l'aldéhyde « iso » (VI *a*).

Le même carbinol (IV *a*) par repos à la température ordinaire dans une solution hydroacétonique un peu plus acide (M en HCl) pendant 1 h se transforme en un aldéhyde (24 %) F 83° (éther de pétrole) $C_{13}H_{18}O$, λ_{max} 240, 260 et 338 m μ , ϵ 4 000, 4 500 et 42 200; SC : F 201° (méthanol) $C_{14}H_{22}ON_3$, λ_{max} 332 et 348 m μ , ϵ 68 200 et 62 600.

Ces propriétés font attribuer à ce produit la formule de l'aldéhyde « iso » C_{13} (VI *a*).

Nous avons alors préparé la triméthyl-2.2.6 cyclohexanone (³) et l'avons condensée avec l'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide (⁴). Par l'oxychlorure de phosphore-pyridine (⁵) ou le sulfate de cuivre dans le xylène (¹⁰) nous avons déshydraté l'éthynyl-1 triméthyl-2.2.6 cyclohexanol ainsi obtenu en éthynyl-1 triméthyl-2.6.6 cyclohexène. Le dérivé de Grignard de cet hydrocarbure a été ensuite condensé comme l'éthynylcyclohexène avec la méthylphénoxy-2 cyclopropylcétone pour donner le carbinol acétylénique (III *b*) (47 %) $C_{22}H_{28}O_2$, $\bar{E}_{0,1} 150-160^\circ$, $n_D^{23} 1,5428$.

Par action de l'hydrure de lithium et d'aluminium dans le tétrahydrofurane bouillant, la triple liaison a été semihydrogénée. On obtient le carbinol (IV *b*) (88 %) $C_{22}H_{30}O_2$, $\bar{E}_{0,05} 150-165^\circ$, $n_D^{23} 1,5450$.

Le carbinol (IV *b*) traité pendant 45 mn à température ordinaire par l'acétone aqueuse à 0,5 M d'HCl a donné l'aldéhyde (V *b*) (40 %), $\bar{E}_{0,05} 100-110^\circ$, $n_D^{24} 1,5308$, $C_{16}H_{24}O$, λ_{max} 238-242 et 262-264 m μ , ϵ 9 600 et 10 650. La courbe d'absorption est tout à fait analogue à celle du β -ionylidène éthanol qui contient le même chromophore (¹¹). SC incolore, F 142° (du méthanol) $C_{17}H_{27}ON_3$, λ_{max} 250 m μ , ϵ 21 800, DNP, orange, F 139° (du méthanol) $C_{22}H_{28}O_4N_4$, λ_{max} 245, 270 et 356 m μ , ϵ 20 500 et 23 000.

Comme précédemment l'action directe du réactif DNP sur le carbinol (IV *b*) a donné la DNP de l'aldéhyde isomère (VI *b*); aiguilles violettes, F 212° (du chlorure de méthylène-méthanol) absorption ultraviolette : plateau de 240 à 265 m μ , inflexion à 366 m μ , λ_{\max} 418 m μ , ϵ 13 500, 24 000 et 37 500.

Le même carbinol (IV *b*) par repos à la température ordinaire dans une solution hydroacétonique un peu plus acide (M en HCl) pendant 4 h n'a pas donné l'aldéhyde tout conjugué (VI *b*) mais un troisième aldéhyde isomère qui a été obtenu cristallisé F 74-76°, λ_{\max} 272-274 m μ , ϵ 31 500; SC, F 200°, λ_{\max} 296 m μ , ϵ 43 000, DNP, F 200°, λ_{\max} 266-268, 308 et 392-395 m μ , ϵ 16 950, 15 100 et 35 200; phénylsemicarbazone, F 187-188°, λ_{\max} 234 et 304-305 m μ , ϵ 23 350 et 55 175. L'aldéhyde et ses trois dérivés ont été trouvés identiques (par l'épreuve de mélange) avec l'aldéhyde « β C₁₆», (VII *b*) intermédiaire de la synthèse des caroténoïdes préparé d'après Isler (⁸), (⁹) et ses dérivés.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) M. JULIA et G. TCHERNOFF, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1246.

(2) E. A. BRAUDE et E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 498.

(3) F. E. KING, T. J. KING et J. G. TOPLISS, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 919.

(4) N. A. MILAS, N. S. MAC DONALD et D. M. BLACK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1829.

(5) J. C. HAMLET, E. R. H. JONES, et H. B. HENBEST, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2652.

(6) Cette technique a été employée par E. A. BRAUDE et J. A. COLES, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2018, pour effectuer des transpositions allyliques.

(7) Les températures d'ébullition sont celles du four à distiller.

(8) O. ISLER, H. LINDLAR, M. MONTAVON, R. RUEGG et P. ZELLER, *Helv.*, 39, 1956, p. 249.

(9) O. ISLER, M. MONTAVON, R. RUEGG et P. ZELLER, *ibid.*, p. 259.

(10) K. H. SCHAAF et R. KAPP, U. S. P., 2.775.626; *Chem. Abstr.*, 51, 1957, p. 8133.

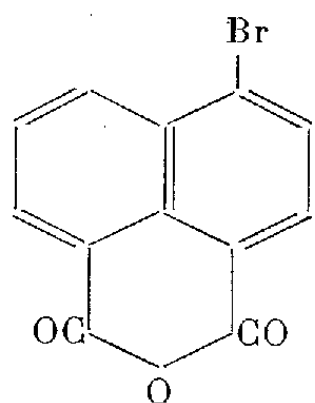
(11) H. O. HUISMAN, A. SMIT, S. VROMEN et L. G. M. FISSCHER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 71, 1952, p. 899; H. O. HUISMAN, A. SMIT, P. H. VAN LEEUWEN et J. H. VAN RIJ, *ibid.*, 75, 1956, p. 977.

(Service de Chimie thérapeutique, Institut Pasteur,
28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15^e.)

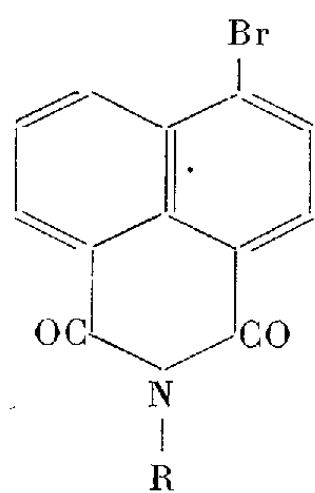
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les propriétés complexantes des anhydrides bromo-4 naphthalique et nitro-3 naphthalique.* Note de MM. N. P. Buu-Hoï et PIERRE JACQUIGNON, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Il est montré que l'anhydride bromo-4 naphthalique est capable de fournir des combinaisons moléculaires avec plusieurs « donneurs » d'électrons, et que l'anhydride nitro-4 naphthalique possède cette même propriété à un degré beaucoup plus prononcé.

Nous avons montré il y a quelques temps ⁽¹⁾ qu'alors que l'anhydride naphthalique se comporte comme un « accepteur » d'électrons très peu actif, son dérivé hexabromé, l'anhydride hexabromonaphthalique, fournit très aisément des combinaisons moléculaires (de type 1:1) avec de nombreux hydrocarbures polycycliques et autres « donneurs » d'électrons. Il était alors à prévoir que des anhydrides naphthaliques mono- ou dibromés jouiraient de propriétés intermédiaires entre celles de l'anhydride non bromé et celles de l'anhydride perbromé. Nous montrons dans la présente Note qu'il en est bien ainsi, sur l'exemple de l'anhydride bromo-4 naphthalique (I), composé facile à préparer par oxydation du bromo-5



(I)



{ (II) R = H
(III) R = C₆H₅

acénaphène, selon une méthode décrite dans la littérature ⁽²⁾. Un premier signe que cet anhydride se comporte comme un « accepteur » d'électrons est le fait que ses solutions dans la N, N-diméthylaniline et dans la N, N-diéthylaniline présentent une coloration orangée prononcée. Avec des « donneurs » d'électrons très actifs tels que le pyrène et le benzo-1.2 carbazole, on obtient même des complexes d'addition équimoléculaires bien cristallisés et stables vis-à-vis de la chaleur et des solvants.

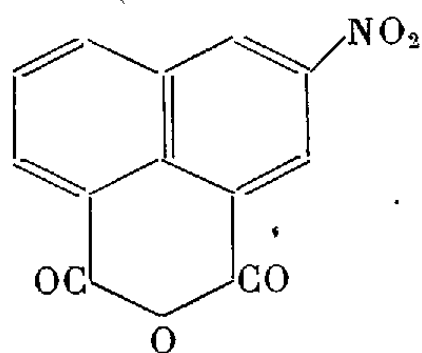
Le complexe d'addition avec le pyrène cristallise ainsi de l'acide acétique sous forme de touffes d'aiguilles jaune soufre, F 201° (décomp. à partir de 195°) (C₂₈H₁₈O₃Br, calculé %, C 70,1; H 3,1; trouvé %, 69,8; H 3,2); le complexe d'addition avec le benzo-1.2 carbazole cristallise de l'acide acétique en aiguilles fines orangé clair, F 133° (C₂₈H₁₆O₃NBr, calculé %, C 68,0; H 3,3; trouvé %, C 68,2; H 3,6). Avec le diméthyl-4.6 naphtol-2, l'anhydride bromo-4 naphthalique donne un complexe jaune instable à la recristallisation; de même, avec le p-méthoxyphényl-2 scatole, on obtient un complexe orangé instable.

Le pouvoir complexant de l'anhydride (I) se retrouve dans une proportion affaiblie chez la bromo-4 naphthalimide (II), puisque si ce composé donne des solutions jaune

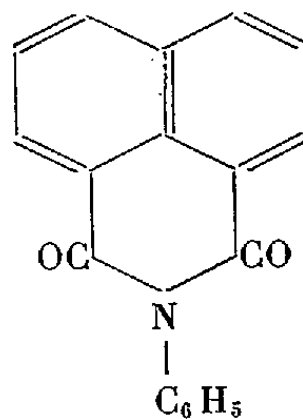
orangé avec la N, N-dimétylaniline, il n'a pas fourni de complexe stable en milieu acide acétique avec le pyrène. Il en est de même avec la bromo-4 N-phénylnaphtalimide (III), composé nouveau que nous avons préparé en faisant réagir l'anhydride (I) sur l'aniline au sein de l'acide acétique bouillant (1 h de reflux); il cristallise de l'acide acétique sous forme de paillettes brillantes faiblement jaunâtres, F 236° ($C_{18}H_{10}O_2NBr$, calculé %, C 61,4; H 2,8; N 4,0; trouvé %, C 61,4; H 3,0; N 4,1).

Il était également intéressant d'examiner le comportement d'un anhydride tel que l'anhydride nitro-3 naphtalique (IV), qu'on prépare facilement en nitrant l'anhydride (I) en solution dans l'acide sulfurique refroidi à 5°, par de l'acide nitrique fumant ($d = 1,49$) dissous également dans l'acide sulfurique [pour 5 g de composé (I), 1,6 g d'acide nitrique dans 50 ml de SO_4H_2 ; ne pas dépasser 20°, puis porter ensuite à 30° pendant 1 h]; le produit obtenu fond à 250°⁽³⁾. Nous avons constaté que c'est un excellent « accepteur » d'électrons, beaucoup plus actif que l'anhydride bromo-4 naphtalique. Par exemple, les complexes suivants ont été facilement préparés :

1° Complexe avec le pyrène : fines aiguilles orangées, F 233° (décomp. à partir de 190°) ($C_{23}H_{15}O_3N$, calculé %, C 75,5; H 3,4; N 3,1; trouvé %, C 75,8; H 3,2; N 3,1); 2° complexe avec le benzo-3.4 carbazole : fines aiguilles orangées, F 192° ($C_{28}H_{16}O_3N$, calculé %, C 73,0; H 3,5; N 6,1; trouvé %, C 72,7; H 3,2; N 6,2); 3° complexe avec le p-méthoxy-phényl-2 scatole : microcristaux brillants, rouge brique, F 138° (légère décomp.) ($C_{28}H_{20}O_6N_2$).



(IV)



(V)

calculé %, C 70,0; H 4,2; N 5,8; trouvé %, C 69,7; H 4,0; N 5,7). De plus, les solutions du composé (IV) dans les N, N-diméthyl- et N, N-diéthylaniline sont rouge foncé. Il en est de même dans le cas de la nitro-3 N-phénylnaphtalimide (V), aiguilles jaunâtres (de l'acide acétique), F 271° ($C_{18}H_{10}O_3N_2$, calculé %, C 67,9; H 3,1; N 8,8; trouvé %, C 67,6; H 3,2; N 9,0) et que nous avons préparée en faisant réagir l'anhydride (IV) sur l'aniline au sein de l'acide acétique bouillant.

En conclusion, il a été montré, d'une part, que l'anhydride bromo-4 naphtalique est un accepteur d'électrons assez faible, capable de fournir des complexes d'addition stables seulement lorsque les donneurs d'électrons utilisés sont très actifs; d'autre part, l'anhydride nitro-3 naphtalique s'est révélé être une molécule complexante très satisfaisante, pouvant être utilisées à des fins analytiques. Nous reviendrons plus tard sur ce dernier point.

(1) N. P. BUU-HOÏ et P. JACQUIGNON, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3475.

(2) C. GRAEBE, *Liebig's Annalen*, 237, 1903, p. 86.

(3) Ce composé a été initialement préparé par F. ANSELM et F. ZUCKMAYER, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 32, 1899, p. 3284.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Recherches structurales sur les sulfo-arséniures naturels du gisement de Binn.* Note (*) de M^{lle} MARIE-THÉRÈSE LE BIHAN, présentée par M. Jean Wyart.

La structure cristalline d'un minéral de formule chimique $Pb_7As_9S_{20}$ a été déterminée. Chaque atome de plomb est entouré de six atomes de soufre formant un octaèdre déformé. Chaque atome d'arsenic est au sommet d'une pyramide triangulaire quasi régulière dont la base est formée de trois atomes de soufre.

Nous avons entrepris l'étude systématique de quelques sulfosels du Binnental dont les propriétés cristallographiques sont mal connues.

Un grand nombre de cristaux ont été examinés aux rayons X, et classés en familles, après détermination de leurs paramètres et de leur groupe spatial; puis, l'étude structurale de chaque famille a été entreprise.

La première famille groupe trois espèces minérales, toutes monocliniques, et de groupe spatial $P 2_1$. Ces minéraux possèdent, en outre, les caractéristiques communes suivantes :

— Faciès en forme de prismes très allongés et striés parallèlement à la direction d'allongement. Le paramètre cristallographique suivant cette direction est égal à 8,43 Å.

— Densités très voisines comprises entre 5,39 et 5,46 g/ml.

— L'angle β mesuré sur des clichés de Weissenberg est égal à 90° .

— Les deux plus petits paramètres de la maille élémentaire sont communs aux trois sortes de cristaux et ont pour valeur : 8,43 et 7,91 Å.

Données cristallographiques.

Type.	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β .
I.....	$8,43 \pm 0,01$	$25,80 \pm 0,05$	$7,91 \pm 0,01$	$90^\circ \pm 15'$
II.....	$8,43 \pm 0,01$	72	$7,91 \pm 0,01$	90 ± 15
III.....	$8,43 \pm 0,01$	$7,91 \pm 0,01$	$24,40 \pm 0,05$	90 ± 15

Sur 14 cristaux étudiés, quatre appartiennent au type III, trois au type II et sept font partie du type I. Il semble que nous soyons en présence d'espèces bien définies.

Nous avons terminé l'étude du type I de cette famille. Il paraît s'identifier au minéral nommé « Rathite » ⁽¹⁾ ou plutôt au minéral « sans nom » de composition très voisine de celle de la rathite et décrit par Solly (1919) ⁽²⁾. Nous lui avons attribué la formule $Pb_7As_9S_{20}$;

$$d_{\text{calc.}} = 5,34 \text{ g/ml}, \quad d_{\text{mes.}} = 5,41 \text{ g/ml}, \quad Z = 2.$$

Une analyse spectrographique a montré que le cristal ne contenait que de très faibles traces d'antimoine et d'argent.

Un test de piézoélectricité positif nous a permis d'attribuer au cristal le groupe spatial $P 2_1$.

Recherche de la structure. — Les intensités de 1400 réflexions ont été

estimées visuellement sur des diagrammes de Weissenberg, puis corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été faite. Les intensités adoptées sont les moyennes entre trois mesures effectuées à partir de trois cristaux différents.

Les sept atomes de plomb ont pu être localisés à partir de l'étude de la fonction de Patterson du cristal. Nous avons examiné simultanément les projections de Patterson le long des directions cristallographiques [100] et [001] et les coupes en $x = 0$, $x = 1/4$ et $x = 1/2$. Les projections généralisées construites à partir des strates hkl avec h impair (strates faibles), nous ont permis de préciser à la fois les positions et le nombre des atomes de plomb. Tous les atomes de plomb se trouvent aux niveaux $x = 3/8$ et $x = 7/8$. Ceux qui se correspondent deux à deux par une translation $\vec{x} = (1/2)\vec{a}$, ne contribuent pas aux réflexions hkl pour h impair. Aussi, l'absence sur la projection généralisée $1kl$ de deux pics qui apparaissent de façon très importante sur la projection [100] et sur les coupes en $x = 0$ et $x = 1/2$, a permis de localiser quatre atomes de plomb. La projection $1kl$ permet de situer trois autres atomes lourds.

Les atomes d'arsenic ont été placés progressivement, à partir de projections de Fourier construites initialement en attribuant aux facteurs de structure les plus importants, la phase calculée en tenant compte des positions des atomes de plomb. Des séries différentes ont permis de préciser les positions des atomes d'arsenic et de localiser approximativement les atomes de soufre. Nous poursuivons actuellement l'affinement de la structure, pour fixer avec plus de précision les positions des atomes légers. Le facteur de reliabilité $R = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma |F_o|$ est actuellement de 0,14 pour l'ensemble des plans ($0kl$) et de 0,23 pour l'ensemble des facteurs de structure hkl .

Tous les atomes sont en position 2 (a) des tables internationales : $x, y, z; \bar{x}, (1/2) + y, \bar{z}$.

Les paramètres atomiques, exprimés en fraction de maille, sont les suivants :

	x .	y .	z .		x .	y .	z .
Pb _I	0,875	0,000	0,026	S ₃	0,855	0,116	0,107
Pb _{II}	0,375	0,000	0,026	S ₄	0,125	0,174	0,398
Pb _{III}	0,875	0,098	0,526	S ₅	0,910	0,191	0,746
Pb _{IV}	0,375	0,098	0,526	S ₆	0,375	0,297	0,430
Pb _V	0,875	0,228	0,196	S ₇	0,830	0,312	0,430
Pb _{VI}	0,875	0,867	0,700	S ₈	0,625	0,256	0,020
Pb _{VII}	0,625	0,253	0,647	S ₉	0,090	0,264	0,020
As _I	0,155	0,139	0,958	S ₁₀	0,875	0,423	0,060
As _{II}	0,595	0,139	0,958	S ₁₁	0,125	0,482	0,395
As _{III}	0,835	0,457	0,540	S ₁₂	0,125	0,398	0,758
As _{IV}	0,415	0,457	0,540	S ₁₃	0,625	0,408	0,758
As _V	0,345	0,361	0,875	S ₁₄	0,625	0,022	0,270
As _{VI}	0,905	0,361	0,875	S ₁₅	0,625	0,073	0,775
As _{VII}	0,395	0,225	0,237	S ₁₆	0,375	0,116	0,107

	<i>x.</i>	<i>y.</i>	<i>z.</i>		<i>x.</i>	<i>y.</i>	<i>z.</i>
As _{VIII}	0,625	0,352	0,250	S ₁₇	0,625	0,174	0,398
As _{IX}	0,105	0,233	0,620	S ₁₈	0,335	0,191	0,746
S ₁	0,125	0,022	0,270	S ₁₉	0,375	0,423	0,060
S ₂	0,125	0,073	0,775	S ₂₀	0,625	0,482	0,395

On peut admettre la précision suivante sur les paramètres atomiques.

Atomes de plomb :	$\Delta x \leq 0,002,$	$\Delta y \leq 0,001,$	$\Delta z \leq 0,002;$
» d'arsenic :	$\Delta x \leq 0,005,$	$\Delta y \leq 0,002,$	$\Delta z \leq 0,005;$
» de soufre :	$\Delta x \leq 0,01,$	$\Delta y \leq 0,004,$	$\Delta z \leq 0,01.$

Description de la structure. — Il n'existe dans la structure aucune liaison Pb—As puisque la plus courte distance Pb—As est 3,80 Å. Chaque atome de plomb est entouré de six atomes de soufre formant un octaèdre déformé. Les distances Pb—S sont comprises entre 2,95 et 3,10 Å; elles sont comparables à celles observées dans la galène (2,99 Å). La plus courte distance entre deux atomes de plomb est 4,22 Å, longueur correspondant au paramètre de la rangée [110] de la galène. Chaque atome d'arsenic est entouré de six atomes de soufre dont trois sont situés à courtes distances (entre 2,15 et 2,60 Å) et trois à des distances de l'ordre de 3 Å. Les longueurs des liaisons As—S, ainsi que les angles de liaisons S—As—S sont comparables à ceux observés dans l'orpiment. La plus courte distance observée entre deux atomes de soufre est 3,40 Å.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(¹) *Dana's system of Mineralogy*, 1, p. 455.

(²) SOLLY, *Min. Mag.*, 18, 1919, p. 360.

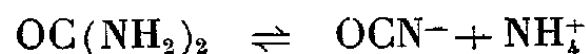
CRISTALLOGRAPHIE. — *Maille et groupe de recouvrement de l'isocyanate d'argent*. Note (*) de M. LUCIEN CAPELLA, transmise par M. Louis Royer.

L'isocyanate d'argent OCNAg appartient au groupe de recouvrement n° 10 : $P 2/m$. Les arêtes de la maille ont pour longueur $a_0 = 5,52 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b_0 = 3,18 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,42 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$, $\beta = 91^\circ 7'$. La maille contient une seule molécule.

Préparation des cristaux. — La précipitation d'une solution d'isocyanate de sodium par un sel d'argent conduit à un précipité microcristallin.

Il est cependant possible d'obtenir des cristaux à faces bien formées et suffisamment gros pour faire des mesures optiques. Il suffit de laisser vieillir une solution aqueuse d'urée (400 g/l) et de nitrate d'argent (10^{-2} mol-g/l) à la température du laboratoire et à l'obscurité (1).

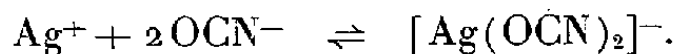
L'urée s'isomérisé lentement :



et au bout d'une cinquantaine d'heures, la précipitation commence. Il est nécessaire de travailler à l'obscurité pour éviter le noircissement des cristaux et la décomposition de l'urée en carbamate et carbonate d'ammonium sous l'influence de micro-organismes. Deux mois sont nécessaires pour obtenir des cristaux d'aspect prismatique de 2 à 3 mm de long.

Le diagramme de Debye-Scherrer de ces cristaux est identique à celui du précipité microcristallin cité ci-dessus.

Les ions Ag^+ donnent en solution une combinaison complexe $[\text{Ag}(\text{OCN})_2]^-$:



On peut donc se demander si les cristaux, peu solubles, obtenus correspondent à la précipitation du sel d'argent de l'isocyanate : OCNAg ou à l'autocomplexe $[\text{Ag}(\text{OCN})_2]\text{Ag}$. Une étude sur la structure et les dimensions de la maille permet de trancher cette question.

Étude cristallographique. — Les cristaux obtenus cristallisent dans l'holoédrie du système monoclinique, avec allongement suivant l'axe de symétrie [010]. Les faces les plus souvent observées sont la base (001) le prisme (110), l'hémiorthodôme (101). Sur des cristaux de grosse taille nous avons également observé l'orthopinacoïde (100) et nous avons pu ainsi mesurer l'angle β qui est en accord avec la valeur tirée des calculs.

Les mesures d'angles des normales effectuées au goniomètre théodolite à deux cercles ont donné

$$(110) \wedge (\bar{1}10) = 60^\circ 30',$$

$$(001) \wedge (101) = 31^\circ 38',$$

$$(001) \wedge (110) = 90^\circ 34'.$$

De ces angles, nous tirons $\beta = 91^{\circ}7'$, $a/b = 1,715$ et $c/a = 0,623$. Le cristal est donc pseudo-orthorhombique. C'est bien ce que confirment les diagrammes de Laue. Les paramètres a , b , c ont été déterminés graphiquement sur des clichés de cristal tournant réalisés avec la radiation $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde moyenne $1,5390 \text{ \AA}$:

$$\begin{aligned} a &= 5,52 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}, \\ b &= 3,18 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}, \\ c &= 3,42 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}, \\ \beta &= 91^{\circ}7'. \end{aligned}$$

Ces valeurs donnent $a/b = 1,736$ et $c/a = 0,620$, résultats en accord avec ceux cités plus haut.

La densité du corps mesurée par la méthode du picnomètre donne $d = 4,035$ mesure, qui avec la formule OCNAg implique une molécule par maille ($n = 0,98$). Ainsi donc le cristal obtenu est l'isocyanate d'argent OCNAg et non pas l'autocomplexe $[\text{Ag}(\text{OCN})_2] \text{Ag}$.

On a déterminé le groupe de recouvrement et remarqué aucune extinction dans les formes (hkl) , $(h0l)$, $(00l)$. Par conséquent l'axe binaire et le plan de symétrie sont des éléments de symétrie ordinaire. On peut donc classer ce cristal dans le groupe de recouvrement n° 10 (Tables internationales) $P 2/m \cdot C_{2h}^1$.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(1) M. R. COHEN-ADAD, *Thèse*, Alger, 1954.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude sur la structure du chlorhydrate d'ortho-méthylhydroxylamine*. Note (*) de MM. **ANDRÉ LAURENT** et **CLAUDE RÉRAT**, présentée par M. Jean Wyart.

Le chlorhydrate d'o-méthylhydroxylamine $\text{CH}_3\text{ONH}_2, \text{HCl}$, appartient au groupe de symétrie *Bbam*. La maille a pour paramètres : $a = 7,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $b = 17,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $c = 6,17 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Elle contient huit molécules situées sur les plans de symétrie.

Le chlorhydrate d'o-méthylhydroxylamine cristallise en lamelles fragiles par évaporation lente de sa solution hydroalcoolique. Ces cristaux sont hygroscopiques; pour les étudier on les a montés dans des capillaires de verre de Lindemann.

L'étude géométrique de la maille a été effectuée par diagrammes de Weissenberg et diagrammes de cristal oscillant en utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$).

Ces diagrammes ont montré que les cristaux appartiennent au système orthorhombique et ont pour paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 7,36 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ b &= 17,95 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ c &= 6,17 \pm 0,01 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

L'exploration du réseau réciproque par diagrammes d'équi-inclinaison a révélé les extinctions systématiques suivantes :

$$\begin{aligned} hkl &: h + l = 2n + 1, \\ 0kl &: k = 2n + 1, \quad (l = 2n + 1), \\ h0l &: l = 2n + 1, \quad (h = 2n + 1), \\ hk0 &: h = 2n + 1, \\ h00 &: h = 2n + 1, \\ 0k0 &: k = 2n + 1, \\ 00l &: l = 2n + 1. \end{aligned}$$

Ce sont les extinctions caractéristiques des groupes *Bbam* et *Bba 2*.

La mesure de la densité du cristal a donné : $D_m = 1,39 \pm 0,02 \text{ g/ml}$. Cette valeur s'accorde avec celle de la densité calculée en admettant huit molécules dans la maille : $D_x = 1,38 \pm 0,01 \text{ g/ml}$.

On en déduit que les molécules sont, soit en position générale dans le groupe *Bba 2*, soit en position spéciale dans le groupe *Bbam*. Dans ce dernier cas, étant donné la configuration qu'on peut attribuer *a priori* à la molécule de la base organique, elle ne peut se trouver que dans le plan de symétrie.

La projection du diagramme de Patterson suivant l'axe *c* a permis de déterminer les coordonnées de l'atome de chlore.

Le premier calcul de densité électronique a été effectué en attribuant aux facteurs de structure les signes de la contribution de l'atome de chlore.

Le calcul des facteurs de structure effectué en utilisant les contributions de tous les atomes autres que ceux d'hydrogène a donné pour rapport résiduel :

$$R = \frac{\sum |F_0 - F_c|}{\sum |F_0|} = 0,32.$$

Le calcul de densité électronique repris en utilisant les nouveaux signes des facteurs de structure a laissé les atomes sensiblement dans les mêmes positions.

Les coordonnées atomiques correspondantes sont :

	<i>x.</i>	<i>y.</i>
Cl.....	0,290	0,175
O.....	0,390	0,075
N.....	0,375	0,153
C.....	0,217	0,039

L'étude de la projection suivant l'axe *a* est en cours.

L'examen des facteurs de structure observés sur la strate *0kl* a montré que leurs valeurs sont indépendantes de *l*, compte tenu de l'agitation thermique des atomes et de la décroissance du facteur de diffusion atomique pour les valeurs croissantes de *l*. On peut en déduire que tous les atomes de la molécule ont la même cote et que le cristal appartient au groupe centrosymétrique *Bbam*.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE.—*Rhodites spinelles*. Note(*) de MM. **FÉLIX BERTAUT**, **FRANCIS FORRAT** et **JEAN DULAC**, transmise par M. Louis Néel.

Les spinelles Rh_2MO_4 ($M = Mg, Mn, Zn, Cd, Co$) sont cubiques. Les déformations quadratiques dans les spinelles Rh_2CuO_4 ($c/a < 1$) et dans Rh_2NiO_4 ($c/a > 1$) sont expliquées par l'effet Jahn-Teller.

Le fait que les rayons ioniques des métaux de transition de la première famille, à couches $3d$ incomplètes, sont comparables aux rayons ioniques des métaux à couches $4d$ et $5d$ incomplètes laisse prévoir un grand nombre de substitutions isomorphes. On peut donc s'attendre à l'existence de séries telles que $Rh_2^{3+}M^{2+}O_4$ et $Ru_2^{4+}M^{2+}O_4$, isomorphes des spinelles $Cr_2^{3+}M^{2+}O_4$, M étant un cation bivalent. Dans cette Note, nous étudions les rhodites Rh_2MO_4 .

Ruedorff et Reuter (1) ont déjà réalisé la synthèse des rhodites de Mg et de Zn qu'ils trouvent être des spinelles normaux, Rh occupant les sites octaédriques, Mg et Zn occupant les sites tétraédriques. Nous avons réussi à préparer les spinelles cubiques Rh_2CdO_4 , Rh_2MnO_4 et Rh_2CoO_4 et les spinelles quadratiques Rh_2CuO_4 et Rh_2NiO_4 qui sont tous normaux. Il est intéressant de rechercher une explication au fait que Rh_2CoO_4 reste cubique, que Rh_2NiO_4 montre une déformation quadratique positive ($c/a = 1,038$) alors que celle de Rh_2CuO_4 est négative ($c/a = 0,91$).

On sait que sous l'action d'un champ cubique les cinq orbitales dégénérées $3d$ se dédoublent en deux orbitales e et trois orbitales t_2 (2), (3). Les orbitales e correspondent aux fonctions d'onde $d(x^2 - y^2)$ et dz^2 , tandis que les trois orbitales t_2 correspondent aux fonctions d'onde dxy , dyz et dxz . Dans le champ cubique produit par un tétraèdre régulier d'anions d'oxygène, le doublet e est énergétiquement plus bas que le triplet t_2 , de sorte que Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ont les configurations respectives $(e^4)(t_2)^3$, $(e^4)(t_2)^4$ et $(e^4)(t_2)^5$. En appliquant la règle de Hund, maximisant le spin total Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} sont respectivement porteurs de 3, 2 et 1 magnétons de Bohr comme dans l'ancienne théorie sans champ cristallin.

Sous l'action d'une déformation quadratique d'axe Oz , t_2 se dédouble en un singulet dxy et un doublet dyz et dxz . Un raisonnement électrostatique simple montre alors (4) que dans une déformation $c/a < 1$, dxy est déstabilisée, c'est-à-dire que le niveau du singulet est plus haut que celui du doublet. Dans le cas de $c/a < 1$, la situation est exactement inversée. Pour savoir laquelle des deux déformations aura lieu, on doit appliquer la règle démontrée par Jahn et Teller (5) que « la déformation évolue dans le sens qui lève la dégénérescence ». Dans le cas de Co^{2+} la dégénérescence serait levée aussi bien avec $c/a > 1$ qu'avec $c/a < 1$. Co est donc indifférent : il n'y a pas de déformation. Dans le cas de Ni^{2+} , la déformation posi-

tive $c/a > 1$ lève la dégénérescence, tandis que $c/a < 1$ laisserait subsister un état doublement dégénéré. Dans Rh_2CuO_4 , c'est la déformation négative $c/a < 1$ qui lève la dégénérescence (*fig.*).

De tels raisonnements ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾ expliquent également les déformations négatives dans Cr_2CuO_4 ⁽⁸⁾ et positives dans Cr_2NiO_4 ⁽⁹⁾. L'exemple des rhodites fournit donc une preuve supplémentaire que la théorie du champ cristallin, combinée avec les règles de Hund et de Jahn-Teller est essentiellement correcte. Le tableau résume les mailles des rhodites, rapportées à une maille à faces centrées (a et c), leurs groupes les plus probables ainsi que les plus petites mailles (a_0 , c_0) qui leur correspondent. Les intensités, observées aux rayons X pour Rh_2CuO_4 sont en accord raisonnable

Co	Ni	Cu	
			$c/a > 1$
n	n	d	
			$c/a < 1$
n	d	n	

$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$
 $d_{xy} \quad d_{yz} \quad d_{zx}$
 $n = \text{non dégénéré}$
 $d = \text{doublement dégénéré}$

avec les paramètres que Prince ⁽¹⁰⁾ a déduits des intensités de diffraction neutronique pour la substance isomorphe Cr_2CuO_4 . Nous espérons pouvoir déterminer par la même technique les différences, probablement faibles, dans les paramètres d'oxygène ainsi que le groupe exact de Rh_2NiO_4 ($I4/amd$ ou $I4_2d$).

Les mesures magnétiques et cristallographiques des solutions solides $\text{Rh}_{2-x}\text{Fe}_x\text{NiO}_4$ et des composés RuM_2O_4 et IrM_2O_4 feront l'objet d'une autre publication.

Substance.	Maille.	Groupe probable.
Rh_2MgO_4	$a = 8,53_0 = a_0$ ⁽¹⁾	$Fd3m(O_h^7)$
Rh_2ZnO_4	$a = 8,54 = a_0$ ⁽¹⁾	»
Rh_2CdO_4	$a = 8,78_1 = a_0$	»
Rh_2MnO_4	$a = 8,61_3 = a_0$	»
Rh_2CoO_4	$a = 8,49_5 = a_0$	»
Rh_2NiO_4	$a = 8,36, \quad c = 8,67 = c_0; \quad a_0 = a/\sqrt{2}$	$I4_1/amd(D_{4h}^{19})?$
Rh_2CuO_4	$a = 8,70_2, \quad c = 7,91_4 = c_0; \quad a_0 = a/\sqrt{2}$	$I4_2d(D_{2d}^{12})$

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) W. RUDORFF et B. REUTER, *Z. anorg. Chem. Dtschl.*, 253, 1947, p. 194.

- (²) J. H. VAN VLECK, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 472.
- (³) J. H. VAN SANTEN et J. S. VAN WIERINGEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 71, 1952, p. 420.
- (⁴) A. ABRAGAM, *Cours sur les phénomènes liés à la résonance magnétique*, 1956-1957, C. E. N., Saclay.
- (⁵) H. A. JAHN et E. TELLER, *Proc. Roy. Soc., A*, 161, 1937, p. 220.
- (⁶) P. F. BONGERS, *Thèse*, Leyde, 1957.
- (⁷) J. D. DUNITZ et L. E. ORGEL, *J. Phys. Chem. Sol.*, 3, 1957, p. 20.
- (⁸) E. F. BERTAUT et C. DELORME, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 505; cf. aussi S. MIYAHARA et H. OHNISHI, *J. Phys. Soc. Jap.*, 12, 1956, p. 1296.
- (⁹) C. DELORME, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1588; cf. aussi F. K. LOTGERING, *Philips Res. Rep.*, 11, 1956, p. 190.
- (¹⁰) E. PRINCE, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 554.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.)

GÉOLOGIE. — *Nouvelle datation de l'épipaléolithique marocain par la méthode du carbone 14.* Note (*) de M. **JEAN ROCHE**, présentée par M. Jean Piveteau.

Dans une Note antérieure nous avons eu l'occasion de signaler trois datations de niveaux épipaléolithiques de la grotte de Taforalt (Maroc oriental) par la méthode du carbone 14 ⁽¹⁾. Effectuées par le Centre d'Études nucléaires de Saclay, nous rappelons les résultats qu'elles ont fournis :

Niveau II : $10\,800 \pm 400$ ans;

Niveau VI : $12\,070 \pm 400$ ans;

Niveau VIII : $10\,500 \pm 400$ ans.

Ces mesures (dont la troisième doit être considérée comme aberrante) ont été obtenues à partir d'échantillons de charbons provenant de la partie centrale du gisement où l'on a pu observer dix niveaux épipaléolithiques superposés.

Au cours des fouilles, il apparut qu'une partie de la grotte avait été comblée par les dépôts archéologiques. Deux cavités furent dégagées. L'une au Nord-Ouest en forme de demi-ellipse avec un grand axe de 20 m (Nord-Ouest-Sud-Est) et un petit axe de 12 m de longueur, l'autre à l'Ouest est un élargissement de la voûte formant un recoin à peu près rectangulaire long de 9 m et large de 3 m se terminant à une extrémité par un boyau étroit. Ces deux cavités marginales communiquant entre elles ont été utilisées comme nécropole par les Épipaléolithiques. Les restes de 170 individus, dont 80 enfants, y ont été inhumés d'après les estimations faites par M^{lle} Ferembach.

Cette nécropole était isolée de la partie centrale de la grotte par de gros blocs d'éboulis et par des tranchées anciennes. Le raccordement stratigraphique ne pouvait être effectué par les méthodes classiques en raison de la disparité de la nature des dépôts : au centre de la grotte des alternances de lits cendreaux et de cailloutis, dans la nécropole des inhumations en milieu cendreaux emboîtées les unes dans les autres. L'étude statistique de l'industrie permit seule des comparaisons valables.

Il parut que les datations fournies par la méthode du ^{14}C pouvaient apporter une confirmation supplémentaire aux résultats obtenus par l'Archéologie. 100 g de charbons provenant du niveau supérieur de la nécropole (sections Q. R. 12, 13), prélevés entre 0,50 et 1 m du sommet de la couche, purent être datés par le Lamont Geological Observatory de l'Université de Columbia (U.S.A.). Leur âge fut estimé à $11\,900 \pm 240$ ans ⁽²⁾. Cette mesure permet d'avancer les conclusions suivantes :

1. Les inhumations les plus récentes de la nécropole sont vraisemblablement contemporaines de la formation du niveau II du centre de la grotte. Elles sont donc d'époque épipaléolithique.

2. Les mesures fournies par le Centre d'Études nucléaires de Saclay et par le Lamont Geological Observatory se confirment mutuellement. Elles établissent une base raisonnable pour l'établissement de la chronologie absolue de l'Épipaléolithique de la grotte de Taforalt.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(1) J. ROCHE, *Comptes rendus*, 248, 1958, p. 3486.

(2) E. A. OLSON et W. S. BROECKER, *Amer. J. Sc.*, 257, 1959, p. 25.

GÉOPHYSIQUE. — *Calcul théorique de l'altitude de la station Charcot (Terre Adélie)*. Note de MM. **JACQUES GILBERT**, **BERNARD VALTAT** et **RENÉ GARCIA**, présentée par M. André Danjon.

L'altitude de la station Charcot, déterminée par nivellement barométrique, à partir des données du radiosondage à la base Dumont d'Urville et des vents au-dessus des stations, et, par ailleurs, en se basant sur des radiosondages et sondages de vents aux deux stations, semble pouvoir être estimée à 2 403 m géométriques à une dizaine de mètres près.

Le dépouillement d'un certain nombre de mesures effectuées sur l'Inlandsis et à la station Charcot au cours de l'Année Géophysique Internationale est subordonné à la connaissance de l'altitude de cette station. Celle-ci est située sur l'Inlandsis, par $66^{\circ} 22' 1/2$ S et $139^{\circ} 01'$ E, vers 2 400 m. La station la plus proche dont on connaît l'altitude est la base Dumont d'Urville ($66^{\circ} 40'$ S, $140^{\circ} 01'$ E) distante de 313 km suivant l'arc de grand cercle.

1. DONNÉES UTILISÉES. — Deux séries de données ont été utilisées successivement pour déterminer l'altitude de Charcot :

I. A la fin de l'année 1957, les données comprennent :

- la pression et la température au sol à Charcot et à Dumont d'Urville;
- la structure verticale de l'atmosphère (pression, température, vent) au-dessus de Dumont d'Urville;
- quelques sondages de vent exécutés à Charcot pendant l'été.

Certaines de ces données ne sont pas utilisables directement en raison de la distance séparant les deux stations et en raison également des conditions locales; les corrections suivantes doivent être apportées :

a. *Correction due à la pente des surfaces isobares entre Dumont d'Urville et Charcot.* — Cette correction peut être déterminée soit en utilisant les sondages de vent, soit directement sur les cartes moyennes mensuelles publiées par V. L. Rastorguev et J. A. Alvarez (¹). L'accord entre les deux séries est satisfaisant pour les corrections faibles (inférieures à 10 m).

b. *Correction due à l'effet du vent catabatique sur les pressions mesurées à Dumont d'Urville et Charcot.* — On calcule cette correction en appliquant l'équation de Bernoulli.

c. *Correction due à l'effet, sur la pression de Charcot, de la pellicule d'air froid recouvrant le plateau.* — Aucune donnée ne permettant, à cette époque, de déterminer directement l'épaisseur de cette pellicule à Charcot, on a utilisé les radiosondages effectués par les stations russes de Vostok I ($72^{\circ} 08'$ S, $96^{\circ} 35'$ E, 3 290 m) et de Komsomoslskaïa ($74^{\circ} 08'$ S, $97^{\circ} 17'$ E, 3 416 m) dont les situations géographiques étaient analogues à celle de Charcot.

La correction d'altitude imputable à la pellicule froide, ainsi calculée et réduite aux conditions de Charcot, a été évaluée à 6 ± 2 m en décembre 1957; les huit radiosondages effectués à Charcot en décembre 1958 ont permis d'obtenir une valeur de 7 ± 3 m : l'accord est donc très satisfaisant.

II. *Mesures faites en 1958.* — A la fin de l'année 1958, on dispose en plus des données précédentes, des huit radiosondages ci-dessus mentionnés, les lancers ayant eu lieu entre le 9 et le 21 décembre.

A partir des radiosondages quasi simultanés de Dumont d'Urville et Charcot, on a calculé (après corrections pour tenir compte du léger décalage horaire) :

- a. les altitudes Z' et $Z' + \Delta Z'$ au-dessus de Charcot des surfaces isobares p et $p + \Delta p$, en utilisant les altitudes Z et $Z + \Delta Z$ de ces surfaces au-dessus de Dumont d'Urville et les vents au-dessus de chacune de ces stations;
- b. les hauteurs h et $h + dh$ au-dessus de Charcot de ces mêmes surfaces, à partir du radiosondage de Charcot.

On obtient alors l'altitude de Charcot :

$$Z_c = Z' - h = Z' + \Delta Z' - (h + dh) = \dots$$

Le calcul a été effectué pour les surfaces 700, 650, 600, 500, 400 mb. L'une des journées a été éliminée, les résultats obtenus étant nettement aberrants.

Les résultats bruts ont été classés en trois catégories à chacune desquelles a été attribué un poids arbitraire :

poids 2 lorsqu'il n'y a pas de correction de pente de surface isobarique entre les deux stations;

poids 1 lorsque le vent peut être considéré comme géostrophique;

poids 1/2 lorsque l'écart de direction du vent aux deux stations entache manifestement d'une erreur appréciable la correction de vent géostrophique.

2. RÉSULTATS. — Les valeurs obtenues ont été les suivantes :

Décembre 1957.										2
Date....	2.	14.	15.	17.	22.	24.	26.	29.	30.	janvier
Poids...	(1).	(1).	(1/2).	(1/2).	(1/2).	(1/2).	(1).	(1/2).	(1/2).	1958.
Altitude...	2399	2408	2407	2409	2408	2411	2403	2401	2404	Moyenne pondérée.
Décembre 1958.										
Date....	9.	11.	13.	14.	16.	18.	21.			
Poids...	(1).	(2).	(1/2).	(1/2).	(1).	(1).	(1).			
Altitude...	2409	2400	2396	2407	2406	2414	2410			

En tenant compte du fait que l'altitude de la cuvette du baromètre à la station Dumont d'Urville, prise initialement égale à 39,30 m, est en réalité 41,10 m, on peut admettre que l'altitude de la station Charcot au cours de l'Année Géophysique Internationale est 2 407 m géopotentiels, soit 2 403 m géométriques.

Il est difficile d'apprécier le degré de précision de cette valeur; cependant, la concordance des résultats tirés de deux séries comportant des données de base d'ordre un peu différent (du fait de l'absence de radio-sondage à Charcot en 1957), obtenues par des équipes différentes, permet de penser que l'incertitude n'excède pas la valeur de l'erreur sur la détermination de l'altitude d'une surface isobare vers 2 500 m, augmentée de l'écart trouvé pour chaque série, soit en gros $\pm 7 \pm 3 = \pm 10$ m.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) V. I. RASTORGUEV et J. A. ALVARES, *Description of the antarctic circulation observed from April to November 1957 at the Igy Antarctic weather Central Little America Station* (Igy General Report Series, n° 1, Igy World Data Center A, Washington 25, D. C.).

Océanographie Physique. — *Sur une cause des variations du niveau moyen de la Méditerranée et du régime du détroit de Gibraltar.* Note de MM. **HENRI LACOMBE** et **JEAN-CLAUDE LIZERAY**, présentée par M. Donatien Cot.

Dans une précédente Note ⁽¹⁾, nous avons montré que l'excès de flux d'eau entrant en Méditerranée par le détroit de Gibraltar sur le flux d'eau sortant présente des fluctuations considérables qui ont été mises en rapport avec les variations de niveau moyen de la mer dans divers ports au cours de la période des mesures directes de courant (août 1958). Des informations complémentaires et concordantes sur les niveaux sont données ici, notamment pour Trieste et Split, sur l'Adriatique.

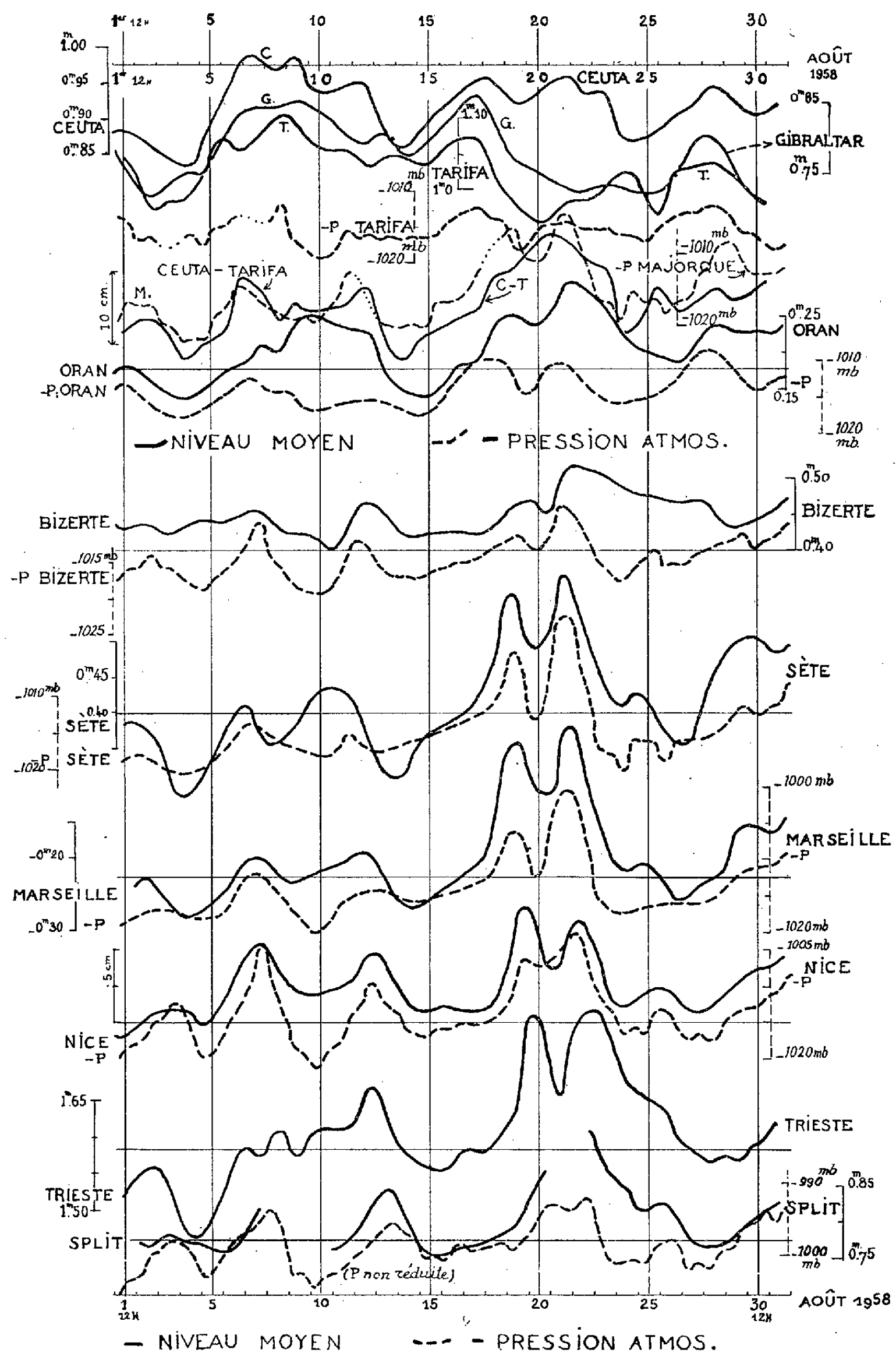
Dans la même Note, nous avons suggéré l'existence d'une relation de cause à effet entre les variations de la pression atmosphérique et du niveau de la mer. C'est la corrélation pratique entre ces deux grandeurs que nous voudrions mettre en lumière ici.

Pour quelques ports dans lesquels la pression atmosphérique et le niveau marin en août 1958 nous sont connus, nous avons porté, en tireté, l'opposé — P de cette pression, en millibars; un millibar (pratiquement un centimètre d'eau) est représenté par la même longueur qu'un centimètre de variation de niveau (trait plein) : ainsi une variation de niveau qui serait purement « statique » conduirait à des courbes locales de niveau et de pression parallèles.

Les courbes relatives au littoral français et à Split décèlent une corrélation remarquable entre pression et niveau, qui varient de quantités du même ordre de grandeur; le double maximum des courbes aux environs du 20 août est présent partout, même à Bizerte, Oran (et Bône). Les niveaux donnés par les médimarémètres peu amortis d'Ajaccio et de Bastia sont aussi en corrélation avec la pression à Ajaccio.

A Oran et Bizerte, il y a des indices de corrélation également; mais on note qu'après les montées de la courbe — P, c'est-à-dire après une diminution de pression, le niveau demeure élevé pendant un temps relativement long : à Oran du 7 au 12 août, puis du 18 au 24 août et, à Bizerte, du 21 au 25 août. Ce fait doit être relié au régime du détroit de Gibraltar, présenté par les quatre courbes supérieures : courbes de niveau à Ceuta (rive Sud), Tarifa et Gibraltar (rive Nord) et courbe — P à Tarifa, représentative de la pression atmosphérique dans la zone du détroit. Les variations de niveau, bien supérieures aux valeurs « statiques », doivent donc être attribuées surtout aux effets dynamiques dus à la variabilité considérable, évoquée ci-dessus, des courants locaux. En régime de courant superficiel Est, la force de Coriolis provoque sur la rive Sud du détroit un exhaussement de niveau sensiblement proportionnel au flux superficiel

entrant; les niveaux de référence sur les deux rives ne pouvant être reliés par nivellement, seules sont perceptibles les variations de niveau relatif



au Nord et au Sud, donc celles du flux superficiel vers l'Est. La courbe de la différence de niveau Ceuta-Tarifa donne ces variations : elle est

presque *superposable à la courbe* — P de Palma de Majorque, qui a une position centrale dans le bassin et où la pression peut être considérée comme traduisant le régime atmosphérique moyen sur une grande partie de la mer. Les effets dynamiques dans le détroit suivent donc la pression à Majorque, et aussi, moins nettement, la pression sur la côte française. En outre, les périodes 7-12 août et surtout 18-24 août au cours desquelles le niveau relatif sur la rive Sud du détroit, donc le flux superficiel entrant, est particulièrement élevé, sont aussi celles où le niveau à Oran a dépassé le niveau « statique ». A Bizerte, c'est l'effet de la seconde période, plus marquée, de flux entrant fort qui, seul, se fait sentir sur le niveau, avec retard (21-25 août). Les effets dynamiques qui varient comme le courant local s'atténuent donc à mesure qu'on s'éloigne du détroit en suivant la veine d'eau atlantique qui longe vers l'Est la côte d'Afrique puis accomplit, comme on sait, un circuit cyclonique dans le bassin occidental de la mer. Sur la côte française, les fluctuations du régime du détroit arrivent atténuées; les effets dynamiques, qui apparaissent peu en régime permanent, y sont plus faibles et la corrélation pression-niveau est plus nette.

Ainsi, sans qu'on ait en l'espèce à évoquer l'action sur le niveau d'un facteur souvent actif, le vent, niveau et pression présentent une franche corrélation, hors de la zone d'action des effets dynamiques. Mais ceux-ci sont dus aux fluctuations du régime du détroit qui découlent elles-mêmes de la répartition sur la Méditerranée occidentale des pressions atmosphériques. Cette répartition doit donc être considérée, au moins pour la période d'août 1958, comme une cause importante des fluctuations du régime du détroit de Gibraltar et, par elles, des variations du niveau dans le bassin.

(1) H. LACOMBE et J.-C. LIZERAY, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2502.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur la pollution radioactive d'origine artificielle de l'atmosphère et du sol.* Note (*) de M. HUBERT GARRIGUE, transmise par M. Auguste Rousset.

A moyenne altitude, la pollution radioactive reste importante. Près du sol, il y a accumulation sur les poussières terreuses. Celles-ci peuvent pénétrer dans les habitations.

On poursuit les recherches en vol sur la radioactivité, à bord d'un nouvel avion (type NC-859 à moteur de 105 ch). Cet appareil dépasse l'altitude d'opération de 6 000 m (vol d'essai du 30 mars 1959 à 6 250 m). Il est de plus équipé et réglé pour tenir des vols de croisière à basse puissance en régime de « vol à voile » (puissance utilisée 25 ch, vitesse propre de chute 1 m/s). Il est ainsi possible de prospecter longuement les plages d'ascendances dynamiques sur les crêtes et les profils montagneux, avec une maniabilité comparable à celle d'un planeur, mais avec une sécurité supérieure.

On poursuit également les recherches au sol : sur route, en voiture automobile spécialement équipée, ainsi qu'à l'observatoire du sommet du Puy de Dôme (altitude 1465 m).

Les premiers résultats d'essais en vol, avec le nouvel avion, obtenus par simple fixation des poussières sur un support adhésif, montrent que la pollution radioactive de l'atmosphère en altitude est variable mais toujours importante. Au voisinage du sol, elle est souvent plus intense.

Époque.	Altitude.	(*)
Janvier à mars 1959.....	2 000-6 000	1 à 5
Mars à juillet 1959.....	2 000-6 000	1 à 5
	« rase-mottes » en montagne (Massif Central)	1 à 50

(*) Pollution radioactive β à longue période (exprimée en unités arbitraires).

Les impuretés radioactives contenues dans l'atmosphère sont amenées au sol par leur chute normale et surtout par le moyen des précipitations atmosphériques et fixées, en plus ou moins grande proportion, sur les produits terreux. On prélève ces produits par simple ramassage; ou bien, pour l'étude de la pollution de l'air libre au voisinage du sol, par simple fixation des poussières, également sur un support adhésif, au cours de déplacements en voiture automobile. Ces prélèvements sont disposés sur un support plan, en épaisseur suffisante, supérieure à quelques dixièmes de millimètre. On mesure alors l'activité β , qu'on exprime en curies par centimètre-carré de surface active.

Dans certains cas on mesure directement l'activité du sol *in situ* qu'on exprime de la même manière ⁽¹⁾.

Époque.	Points.	Activité β .	Période.
Juin 1959.....	Boues d'écoulement (sommet du Puy de Dôme)	$0,5 \cdot 10^{-9}$ c/cm ²	> 1 an
	Boues d'écoulement (plaine du Puy de Dôme)	0,2 »	> 1 an
1958-1959.....	Routes, 0,5 m au-dessus du sol (Puy de Dôme)	1,0 »	> 2 ans
1959.....	Id.	0,2 »	> 1 an
Juillet 1959.....	Intérieur d'habitation	$0,05 \cdot 10^{-9}$ c/cm ²	> 1 an

En outre, en juillet 1959, on analyse des petits agglomérats de poussières terreuses accumulées dans les interstices d'un toit de tuiles classiques. L'activité β en est de $2 \cdot 10^{-9}$ c/cm², période > 1 an. Il faut souligner que ces agglomérats sont en partie garnis de petites mousses végétales.

Pour les résultats obtenus sur route, la turbulence provoquée par le roulement des automobiles joue un rôle : elle augmente le soulèvement de la poussière. Les usagers de la route sont ainsi soumis, au cours de leurs voyages, à la respiration de particules abondantes, chargées en produits radioactifs artificiels; en plus, ceux-ci sont accompagnés, comme il a été déjà signalé ⁽²⁾, de résidus divers et de suies goudronneuses.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(¹) H. GARRIGUE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3089.

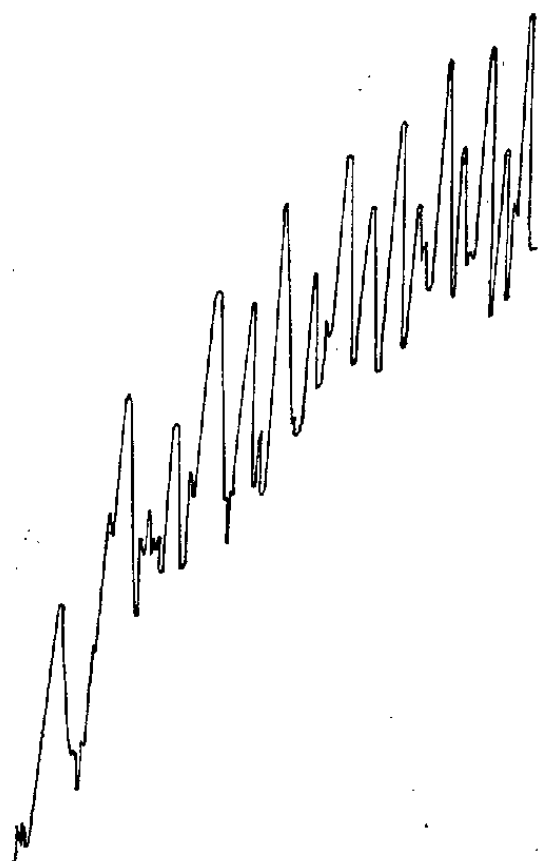
(²) H. GARRIGUE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1453.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Rapport des intensités des raies D_2 et D_1 du sodium émises dans la haute atmosphère au crépuscule et pendant la nuit.* Note de M. NGUYEN-HUU-DOAN, transmise par M. André Danjon.

Le rapport ($R = 1,9$) des intensités des raies D_2 et D_1 mesuré par interférences, pendant la nuit, est voisin du rapport des probabilités de transition. Les valeurs plus petites trouvées au crépuscule du matin ($R = 1,6$) et au crépuscule du soir ($R = 1,4$) mettent en évidence l'effet de la self-absorption.

Le rapport R des intensités des raies D_2 et D_1 du sodium a déjà été mesuré par plusieurs auteurs suivant des méthodes différentes au crépuscule et pendant la nuit.

Au crépuscule avec un étalon interférentiel de Pérot et Fabry, R. Bernard a estimé le rapport voisin de 2 ⁽¹⁾. Mais plus récemment, avec des spectrographes à réseaux séparant les deux raies D , G. I. Galperin ⁽²⁾, d'une part, et A. W. Harrison et A. Vallance Jones ⁽³⁾, d'autre part, ont trouvé respectivement des nombres voisins de 1,3 et 1,5. Pendant la nuit, P. Berthier ⁽⁴⁾ a obtenu par la méthode interférentielle $R = 1,98$.



Je me suis proposé de comparer directement les rapports R nocturne et crépusculaire, au moyen de l'étalon interférentiel à couches multiples associé à un objectif de 10 cm de longueur focale monté par J. Cabannes et J. Dufay ⁽⁵⁾ pour l'étude des raies rouges de l'oxygène. Les cales d'invar sont choisies de manière que les systèmes d'anneaux des raies D_2 et D_1 soient en discordance complète au voisinage du centre (différence des ordres d'interférence 1,5 ou 2,5).

Le fond continu est affaibli, soit avec un filtre orangé (Ilford n° 202 ou 203), soit mieux avec un filtre interférentiel dont la bande passante, large de 150 Å, présente un maximum de transmission de 70 % à 5 910 Å,

sous l'incidence normale. Dans le premier cas il faut utiliser des plaques dont la sensibilité s'annule pratiquement au-delà de $6\ 100\ \text{\AA}$ (Eastman 103 a T 2); dans le second cas on peut aussi opérer sur plaques panchromatiques (Eastman 103 D par exemple).

Les poses crépusculaires sont faites en visant, à 75° du zénith, dans l'azimut du Soleil couchant ou du Soleil levant, quand la dépression solaire est comprise entre $-9^\circ\ 40'$ (assez exactement) et 15° (environ). Leur durée est de l'ordre de 30 à 40 m. Pendant les poses nocturnes qui durent en hiver 8 à 10 h, l'appareil est pointé vers le Nord ou le Nord-Ouest à la même distance zénithale.

Avant ou après chaque pose, on photographie sur la même plaque les anneaux d'une lampe de sodium et l'étalonnage photométrique est réalisé au moyen d'un photomètre à pénombre ⁽⁶⁾ éclairé par la même lampe.

Les anneaux sont enregistrés suivant plusieurs diamètres, au microphotomètre Chalonge dont la fente (courte) est orientée perpendiculairement aux diamètres. Les intensités des raies sont mesurées sur les enregistrements après avoir soustrait le fond continu dont l'intensité au crépuscule varie beaucoup d'une région de la plaque à l'autre à cause de l'arc crépusculaire.

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs du rapport R obtenus de novembre 1958 à février 1959 à l'Observatoire de Haute-Provence (latitude Nord $43^\circ 56'$, altitude 650 m).

Dates.	Crépuscules.		Nuit.
	Matin.	Soir.	
6 novembre 1958.....	-	-	1,90
7 » »	-	1,48	1,90
11 » »	1,55	-	1,98
13 » »	1,63	1,45	-
15 » »	-	-	1,70
16 » »	1,58	1,47	-
17 » »	1,55	1,40	-
19 » »	1,55	-	-
18 décembre 1958.....	-	1,53	-
6 février 1959.....	1,6	-	-
7 » »	1,78	-	-
10 » »	-	1,25	-
13 » »	1,50	-	-
14 » »	1,70	-	-
Moyenne.....	1,60	1,40	1,90
	$\pm 20\%$	$\pm 20\%$	$\pm 10\%$

D'une pose à l'autre les écarts sont du même ordre de grandeur que dans les mesures spectrographiques de Harrison et Vallance Jones et correspondent probablement à des variations réelles. Mais les moyennes peuvent être entachées de petites erreurs systématiques provenant de la polarisation.

partielle de la raie D_2 excitée par résonance (polarisation qui intervient aussi dans les mesures spectrographiques) et de la variation du facteur de transmission du filtre interférentiel en fonction de l'angle d'incidence. Toutefois ce dernier effet doit être très atténué quand on prend la moyenne des mesures relatives à une dizaine d'anneaux.

Pendant la nuit R est bien voisin du rapport des probabilités de transition (2,00) et la couche de sodium peut être considérée comme optiquement mince. Au crépuscule, dans l'excitation par résonance, il faut tenir compte de l'intensité résiduelle du spectre solaire au centre de chacune des raies et de ce fait, R ne peut être supérieure à 1,75. La couche de sodium étant alors traversée deux fois, sous une grande épaisseur il n'est pas étonnant que la self-absorption diminue sensiblement R . Les calculs de Galperin ⁽²⁾ et de D. M. Hunten ⁽⁷⁾ rendent compte de l'ordre de grandeur du rapport obtenu. Mais R dépend encore dans une large mesure de la dépression solaire, de la distribution verticale du sodium, de l'absorption par l'ozonosphère et par les couches atmosphériques plus basses ⁽⁸⁾, ⁽⁹⁾. Alors que la recombinaison nocturne des ions Na^+ et des électrons tendrait à diminuer R à l'aube, le tableau précédent semble montrer un effet inverse, mais celui-ci demande à être confirmé par de nouvelles mesures.

(1) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 426.

(2) *The Airglow and the Auroræ*, London, 1955, p. 91.

(3) *Ibid.*, p. 91.

(4) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 233.

(5) *Ibid.*, p. 573.

(6) D. BARBIER, *Ann. Astroph.*, 7, 1944, p. 86.

(7) *The Airglow and the Auroræ*, London, 1955, p. 183.

(8) J. W. CHAMBERLAIN, *J. Atmospheric and Terrestrial Physics*, 9, 1956, p. 73.

(9) T. M. DONAHUE, *Phys. Rev.*, octobre 1958.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Les phénomènes de tubérisation dans les bourgeons adventifs des Filicinées : le cas d'Aspidium coadunatum var. gemmiferum* Mett. Note (*) de M. GEORGES PENON, présentée par M. Lucien Plantefol.

La région tubérisée présente deux particularités remarquables. Morphologiquement, elle ne porte pas de feuilles, en dehors du bourgeon, lequel est cantonné au sommet du tubercule, mais seulement des racines, assez nombreuses. Anatomiquement, la solénostèle n'existe qu'à la base du tubercule, le reste de sa masse étant occupé par une dictyostèle abondamment ramifiée.

Cette Fougère comporte des frondes à limbe peu divisé, et portant sur sa face *ventrale* des bulbilles ayant (*fig. 1*) l'aspect d'une boule de 3 à 5 mm de diamètre environ. Celles-ci sont rattachées au limbe-porteur par un mince pédoncule (p) et sont surmontées du bourgeon adventif.

Parmi les échantillons, que nous avons tous prélevés dans les serres du Jardin Botanique du Parc de la Tête-d'Or de Lyon, certaines bulbilles avaient déjà germé, et la partie tubérisée fait alors figure de coussinet, qui fait penser au bourrelet par lequel débutent les bourgeons adventifs des pétioles de la Fougère-mâle, que nous avons déjà décrits (¹).

Nous nous proposons ici d'étudier deux échantillons dont le point végétatif est resté dormant. Par la méthode des coupes en séries, l'une de ces bulbilles a été coupée longitudinalement (*fig. 1*) et l'autre, transversalement (*fig. 5*). Une ou deux ébauches de feuilles sont seulement visibles alors (*fig. 2*).

Aspidium coadunatum var. *gemmiferum* Mett.

Fig. 1. — Coupe longitudinale axiale; f, feuille; r₁, racine en formation, avec la portion de stèle (st) dont les tissus dérivent; p, pédoncule qui se prolonge immédiatement dans le tubercule par une dictyostèle; s, niveau où la solénostèle prend fin; en noir, les différents tissus, non détaillés; e, endoderme; r₂, racine dont les tissus dérivent de la base de la dictyostèle.

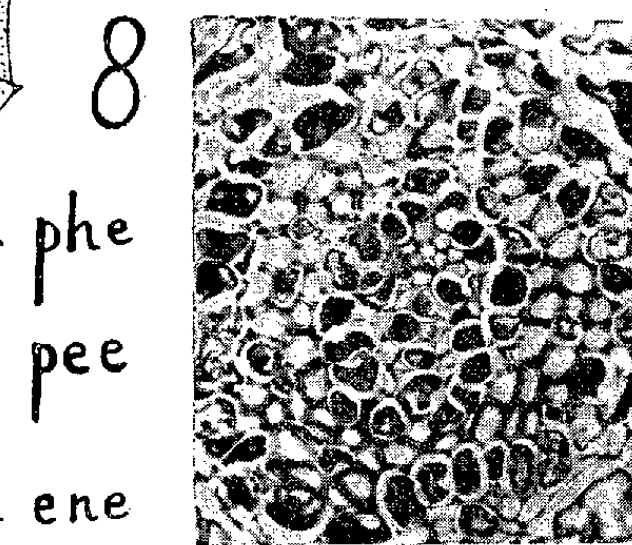
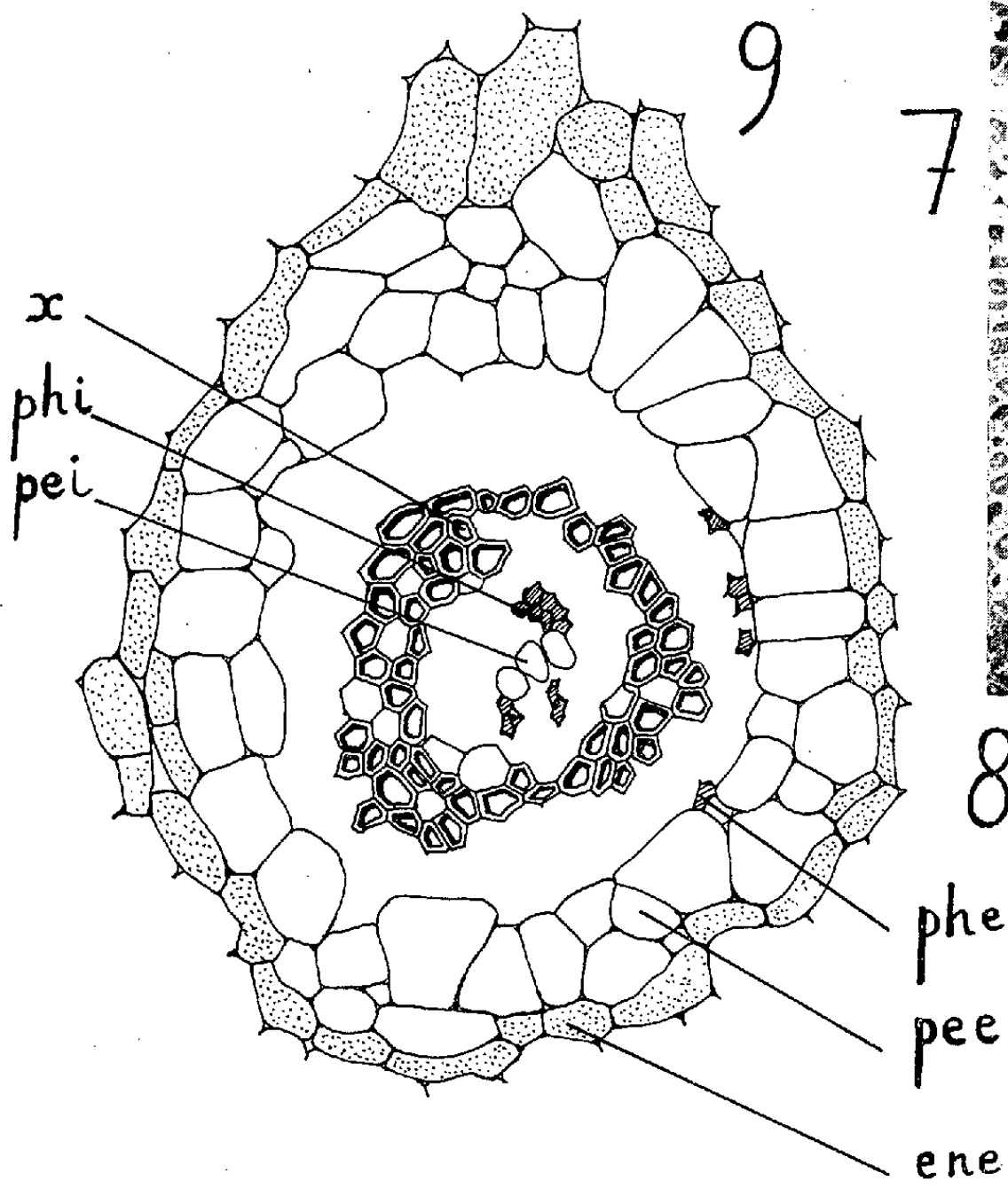
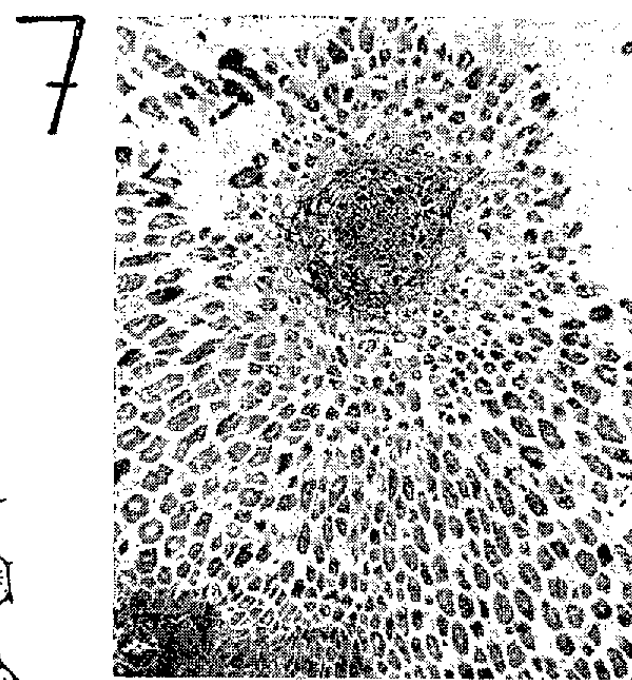
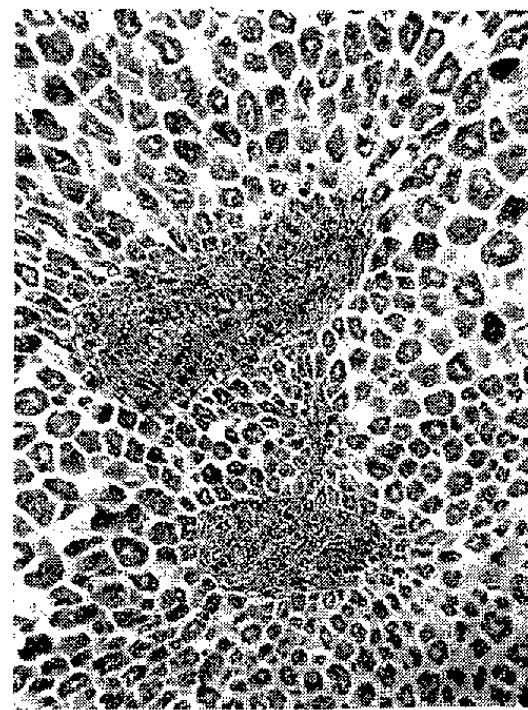
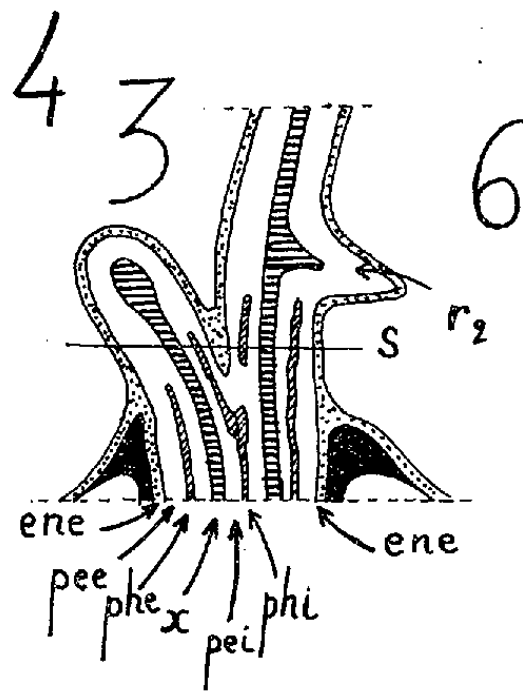
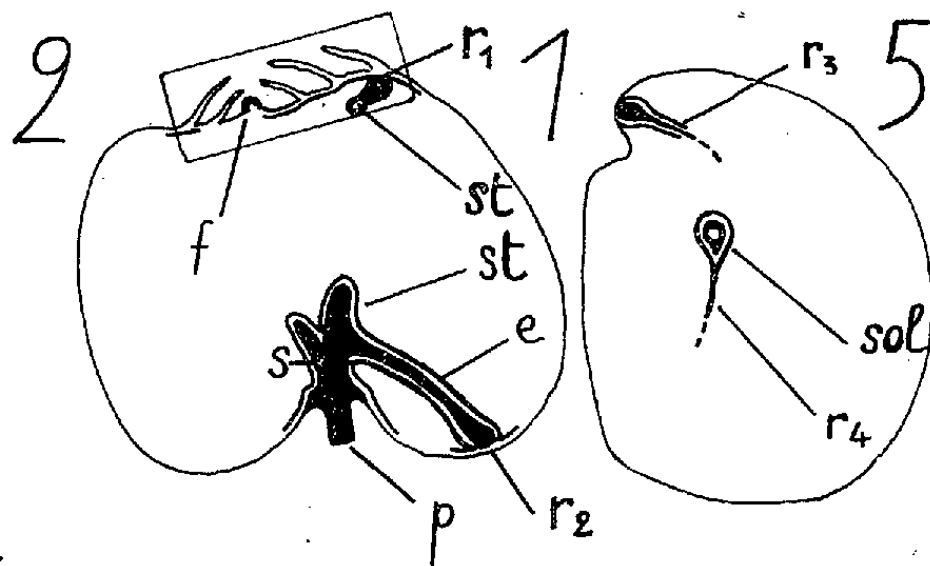
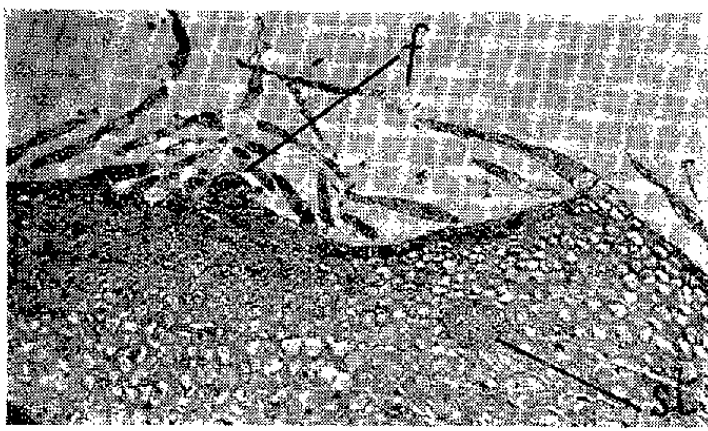
Fig. 2. — Photographie détaillant le point végétatif de la partie encadrée de la figure 1. Hématoxyline et bleu de méthyle.

Fig. 3. — Explication de la photographie (*fig. 4*) : détails de la vascularisation de la base du tubercule, aperçue longitudinalement; ene, endoderme externe; pee, péricycle externe; phe, phloème externe; x, xylème; pei, péricycle interne; (remarquer l'absence d'endoderme interne, sauf à proximité du niveau S).

Fig. 5. — Coupe transversale du tubercule au niveau de la solénostèle (sol), d'où part la racine r₄; r₅, une autre racine de la base du tubercule.

Fig. 6 et 7. — Photographies de la solénostèle (*fig. 7*) et de la dictyostèle (*fig. 6*), au moment où l'une des stèles est sur le point de se ramifier.

Fig. 9. — Explication de la photographie (*fig. 8*) détaillant le xylème de la solénostèle; même légende que dans la figure 3.



Les racines y sont très nombreuses, et localisées, soit près des ébauches foliaires (r_1 , *fig. 1*), soit près du pédoncule (r_2), soit, plus rarement, à mi-hauteur. Mais jamais de feuilles, ni de cicatrices foliaires ne sont observables sur la surface de la partie tubérisée, qui est seulement couverte d'écailles assez espacées.

La structure anatomique de ce bulbe est encore plus remarquable. En effet, la solénostèle amphiphloïque, qui existe sur toute la longueur du pédoncule (*fig. 3*), fait place à une dictyostèle distélique, dès la région basse de la masse du tubercule. La figure 6 montre clairement que chaque stèle se ramifie dichotomiquement tout en demeurant noyée dans un parenchyme général dont les cellules, alignées radialement, font supposer que la tubérisation est un phénomène cortical, réalisé dans la périphérie du point végétatif par des cloisonnements périclinales répétés, comme c'est le cas dans les bourgeons des Fougères arborescentes.

Or la dictyostèle (*st, fig. 1*), à laquelle se raccordent toutes les stèles radiculaires (comme r_2 , *fig. 1* et r_3 , *fig. 5*) ne semble pas être en liaison directe avec l'apparition des premières feuilles.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2338.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Ontogénie du méristème apical de Primula malacoides Franch. depuis la germination jusqu'à l'édification de l'inflorescence.* Note (*) de M^{me} ARLETTE LANCE et M. PIERRE RONDET, présentée par M. Lucien Plantefol.

Après la phase végétative, caractérisée par l'activité latérale d'un anneau initial, l'apex de *Primula malacoides* grandit et se différencie uniformément. Cette phase transitoire précède l'établissement du fonctionnement reproducteur. Le méristème reproducteur périodiquement entamé par les initiations bractéo-florales se régénère par des mitoses uniformément réparties à sa surface.

Durant les trois premiers mois de croissance, le méristème apical de cette Primevère édifie une douzaine de feuilles alternes disposées en rosette. Sur la figure 1 (test de Brachet), l'apex vient d'être entamé par la surrection du troisième primordium foliaire P_3 . A son aisselle, il ne reste plus, en section, qu'une ou deux cellules latérales, *cl*, mais c'est à partir d'elles que le méristème se régénère par des mitoses anticlines superficielles, comme en témoigne déjà leur légère affinité pour la pyronine. Sur le flanc opposé, des cellules à nucléoles volumineux et à cytoplasme riche en acides ribonucléiques (ARN) réalisent l'accroissement horizontal qui précède l'initiation de la quatrième feuille. La zone axiale de l'apex montre deux assises tunicales *t*, quelques cellules de *corpus* *c*, très faiblement colorées et un méristème médullaire *mm* peu actif. Ces faits prouvent l'existence d'un méristème d'attente net, bien que réduit; ils traduisent le fonctionnement latéral et plastochronique d'un anneau initial.

Après l'initiation de la dixième feuille, le méristème est de plus forte taille, mais sa zonation est identique et l'anneau initial est toujours souligné, après le test de Brachet, par sa vive affinité pour la pyronine. Cependant, dès la surrection de la 12^e ou de la 13^e feuille (*fig. 2*), le méristème d'attente s'enrichit uniformément en ARN. Tandis que la zonation végétative s'estompe, des mitoses de plus en plus fréquentes (*fig. 3a*) se déclenchent dans la *tunica* et le *corpus* apicaux axiaux dont les figures 4 à 6 traduisent l'activation vigoureuse et rapide. Le méristème s'élargit et s'allonge; son matériel cellulaire augmente considérablement et l'initiation foliaire cesse.

A l'aisselle des dernières feuilles, des mitoses périclinales de cellules du *corpus*, mais aussi de l'assise sous-épidermique, soulèvent de jeunes bourgeons. D'abord uniformément méristématiques, ces bourgeons montrent un anneau initial après la surrection de la première feuille. Ils naissent par des processus de différenciation à partir de cellules axillaires déjà vacuolisées et produisent, à leur tour, une douzaine de feuilles, tandis que le méristème principal s'engage vers la phase reproductrice par les processus que nous venons de décrire.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 à 9. — Test de Brachet.

Fig. 1. — Apex végétatif; anneau initial réduit, à gauche, à l'aisselle du troisième primordium, P_3 ; à droite construction du soubassement de la 4^e feuille, sf 4.

Fig. 2. — Apex après l'initiation de la 12^e feuille; forte teneur en ARN des cellules axiales où des mitoses sont visibles.

Fig. 3 a, 3 b, 3 c. — Superposition des relevés de mitoses de coupes longitudinales axiales de 10 apex (NAVACHINE-hématoxyline); a, phase transitoire, activité mitotique intense et uniformément répartie; b, phase reproductrice, après l'initiation bractéo-florale de droite, l'apex se régénère par des mitoses tant axiales que latérales; c, phase reproductrice mais dans un plan sans initiation bractéo-florale, activité mitotique uniformément répartie.

Fig. 3 d. — Schéma montrant la disposition des bourgeons floraux autour du méristème reproducteur et permettant d'orienter les figures 7 et 8.

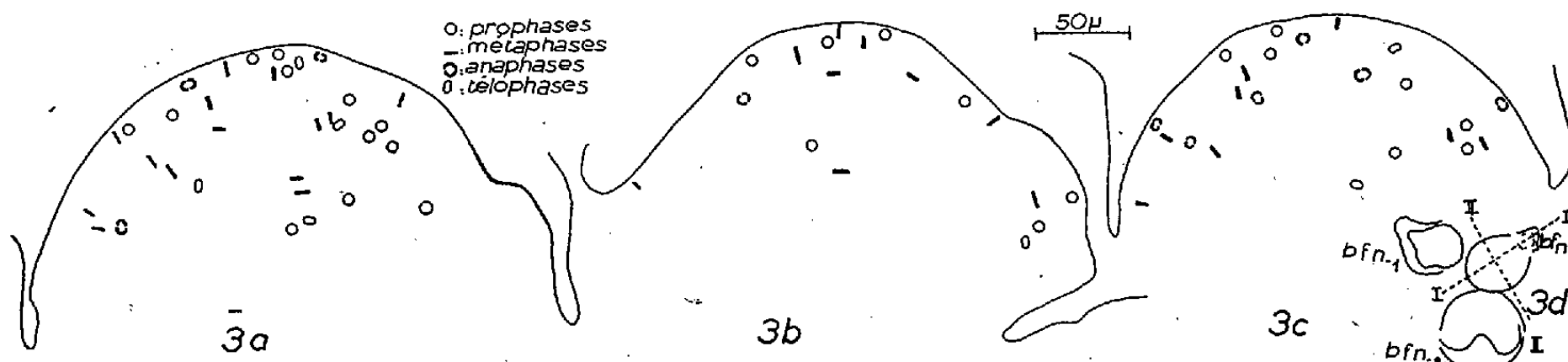
Fig. 4 à 6. — Progression de la phase transitoire, augmentation de la taille du méristème et accentuation de la teneur en ARN de toutes les cellules apicales; ma , méristèmes axillaires végétatifs.

Fig. 7. — Apex reproducteur; à droite, organogenèse bractéo-florale soulignée par une forte teneur en ARN, à gauche nouvelle initiation bractéo-florale, restauration par des mitoses uniformément réparties à la surface de l'apex.

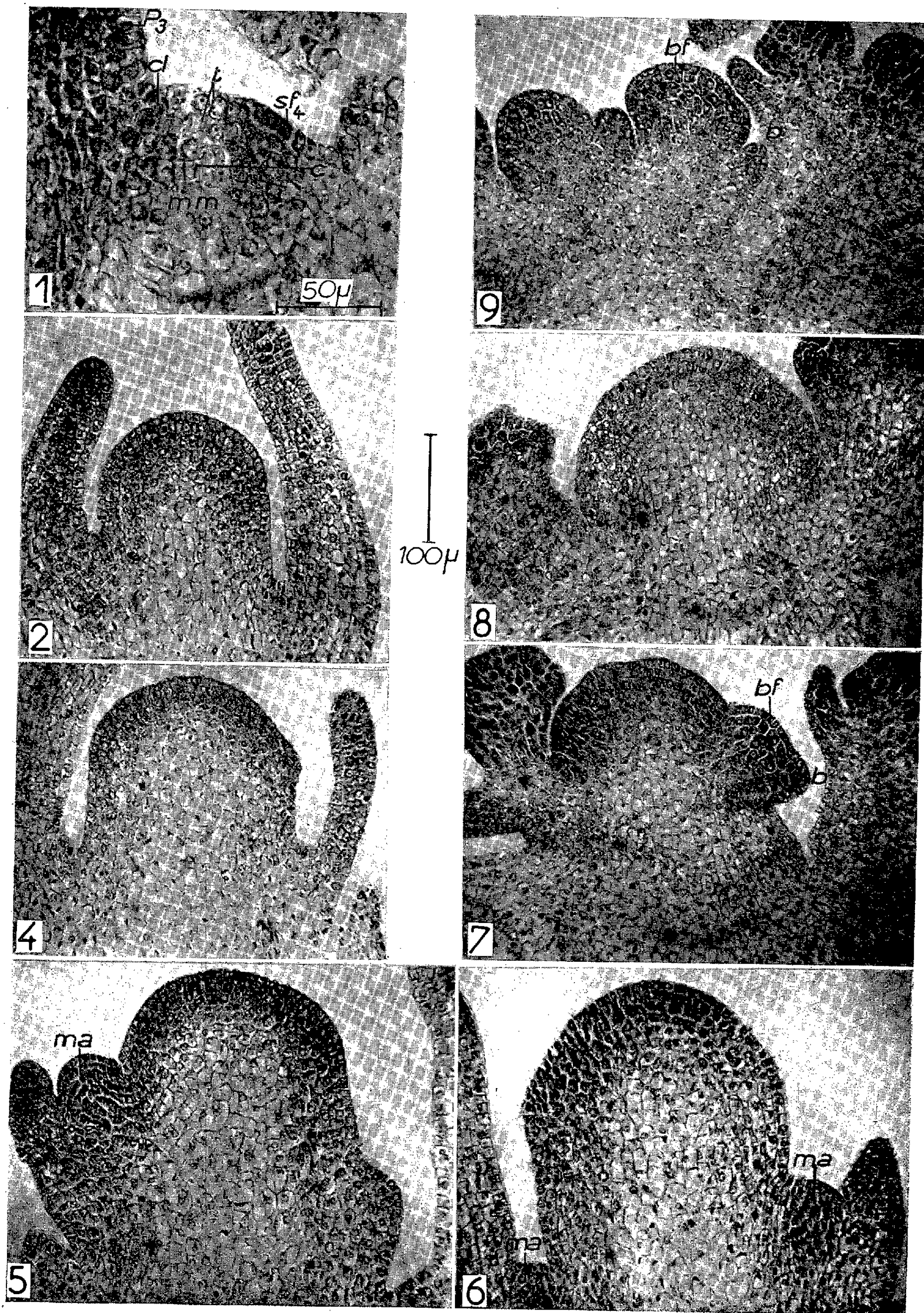
Fig. 8. — Aspect offert par le méristème reproducteur sur une section longitudinale passant par un plan sans organogenèse. Teneur uniforme en ARN de toutes les cellules apicales.

Fig. 9. — Formation du dernier bourgeon floral, bf , et de sa bractée, b .

A la phase végétative succède donc une étape durant laquelle toutes les cellules du méristème *prolifèrent et se dédifférencient uniformément*; elles construisent un large dôme où plus aucune zonation n'est reconnaissable. Le fonctionnement reproducteur ne commence qu'après le déroulement de cette étape de transition dont l'étude précise est nécessaire pour interpréter la signification de l'ontogenèse inflorescentielle.



La figure 7 (test de Brachet) montre les premières phases du fonctionnement reproducteur. Sur le flanc droit du méristème, un bourgeon floral bf , vient d'être initié par des mitoses périclinales de la première assise du *corpus*; il est sous-tendu par une bractée b , née de mitoses périclinales sous-épidermiques. L'organogenèse florale détermine, à ce niveau, une forte accumulation d'ARN. Des relevés de mitoses effectués sur des apex parvenus à ce stade (*fig. 3b*) prouvent que le méristème reproducteur qui vient d'être entamé par la naissance d'un bourgeon floral et d'une bractée, se régénère par des mitoses *uniformément réparties* à sa surface. Dans cette régénération le rôle des cellules axiales est manifestement très important, c'est par là-même que le fonctionnement du méristème reproducteur



diffère de celui de l'apex végétatif. Sur le flanc gauche du méristème (*fig. 7*), une nouvelle accumulation d'ARN traduit la naissance du bourgeon floral suivant et de sa bractée, c'est-à-dire le déclenchement d'une nouvelle organogenèse florale. Une section longitudinale effectuée suivant le plan II (*voir schéma 3d*) montre un apex où l'activité mitotique (*fig. 3c*) et les ARN (*fig. 8*) sont uniformément répartis. Seule l'initiation du bourgeon et de la bractée suivante y détermineront, à nouveau, une accentuation locale de l'état méristématique.

Nous avons défini l'activité de l'anneau initial végétatif par son mode de restauration latérale et par l'accroissement horizontal latéral qui précède l'organogenèse foliaire; les cellules apicales axiales ne participant qu'éventuellement à ces processus. Le méristème reproducteur offre, certes, une organogenèse latérale accompagnée de processus périodiques de dédifférenciation, mais son mode de restauration, après chaque initiation bractéoflorale, révèle, alors, le rôle important joué par les cellules apicales axiales dans la fourniture du matériel cellulaire.

Les processus de l'organogenèse inflorescentielle ne doivent donc pas être confondus avec les phénomènes de restauration latérale, phénomènes qui traduisent, durant la phase végétative, la permanence de cellules latérales actives, se reformant sans cesse à l'aisselle des primordiums. Le terme d'anneau initial a ainsi acquis une définition bien précise qui ne saurait correspondre au type de fonctionnement que nous décrivons ici pour la formation de l'inflorescence.

L'apex reproducteur forme successivement une quarantaine de bractées et de bourgeons floraux. La régénération devient incomplète et il se réduit peu à peu. Toutes les cellules apicales peuvent être utilisées à la formation d'un dernier bourgeon floral (*fig. 9*) mais le méristème terminal peut aussi dégénérer, par différenciation de ses cellules, avant la fin de son développement. Dès qu'un groupe de quatre à douze bourgeons floraux a été formé, une forte croissance intercalaire se déclenche à la base de la plus ancienne ébauche florale de ce groupe. Elle crée un pédoncule qui sépare en cinq ou six fausses ombelles superposées les bourgeons floraux successivement initiés par le méristème reproducteur.

En conclusion, durant la phase végétative, le méristème fonctionne avec un anneau initial à rôle inducteur et déterminant, le fonctionnement reproducteur s'établit après une phase de transition caractérisée par une profonde dédifférenciation de toutes les cellules de l'apex, tant axiales que latérales. Le méristème reproducteur utilise des cellules nées de cette dédifférenciation. La régénération qui débute après l'initiation d'un bourgeon floral et de sa bractée se fait par des mitoses uniformément réparties à la surface de l'apex.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Tovariacées. Embryogénie du Tovaria pendula Ruiz et Pav.* Note de M. PIERRE CRÉTÉ, présentée par M. René Souèges.

Par son embryogenèse, le *Tovaria pendula* s'apparente étroitement aux Capparidacées et aux Résédacées. Il ne présente pas de rapports, même lointains, avec les Papavéracées ou les Fumariacées.

Le genre *Tovaria* de Ruiz et Pavon (*Bancroftia* Macf.) est important, non par le nombre des espèces qu'il inclut, une ou deux, mais par les discussions que les systématiciens ont ouvertes au sujet de sa place dans la classification. Avec son calice et sa corolle octomères, l'inégalité de ses pétales, ses 8-12 étamines hypogynes, son ovaire pluriloculaire à placentation axile, son fruit bacciforme et ses embryons notorhizés, doit-il être considéré comme une Rhamnale, une Centrospermale ou une Rhœadale ? H. Baillon ⁽¹⁾ tend à adopter le point de vue d'Eichler ⁽²⁾ et à en faire une Papavéracée, mais Bentham et Hooker ⁽³⁾ le rangent parmi les Capparidacées, tout en pensant cependant que son emplacement serait meilleur parmi les Phytolaccacées. Dans le système d'Engler et Prantl, F. Pax ⁽⁴⁾ l'érige en une famille autonome, les Tovariacées, qui seraient un terme de passage entre les Papavéracées et les Capparidacées, mais c'est dans les Rhamnales que Ph. Van Tieghem ⁽⁵⁾ range ces mêmes Tovariacées. Basées sur des données embryologiques, les conclusions de J. Mauritzon ⁽⁶⁾ font état d'étroites relations entre les *Tovaria* et les Rhœadales, mais ne permettent pas de juger si leur parenté est plus étroite avec les Papavéracées ou les Capparidacées. Peut-être le recours aux critères chimiques et anatomiques donnerait-il des renseignements plus décisifs : les Tovariacées ne possèdent-elles pas, en commun avec les Crucifères, les Capparidacées, les Résédacées et les Moringacées, des cellules à myrosine, alors qu'elles sont dépourvues des laticifères qui caractérisent si bien les Papavéracées et les Fumariacées ? Mais, en définitive, seule l'embryogénie pourra donner une solution valable au problème posé, puisque les Rhamnales, les Centrospermées et, parmi les Rhœadales, les Papavéracées et les Fumariacées d'une part, les Cistacées, les Crucifères et les Résédacées d'autre part, répondent à des types embryonomiques qui diffèrent radicalement les uns des autres.

Nous avons pu nous procurer les échantillons nécessaires à l'étude embryogénique du *Tovaria pendula* Ruiz et Pav. dans le Jardin botanique de la Faculté de Pharmacie de Paris.

Le *T. pendula* se rattache au type embryonomique du *Myosurus minimus* L. ⁽⁷⁾, c'est-à-dire, dans le premier groupe embryogénique de la classification périodique, au mégarchétype IV, que définit la formule : $cb = iec + co + s$. Au proembryon à deux cellules disposées en deux

étages (*fig. 1*) font suite des proembryons à quatre cellules disposées en trois étages (*fig. 4 et 5*) et à huit cellules disposées en quatre étages (*fig. 7*). Les blastomères ne conservent pas leur puissance égale de division au-delà de cette troisième génération qui correspond au stade des quadrants.

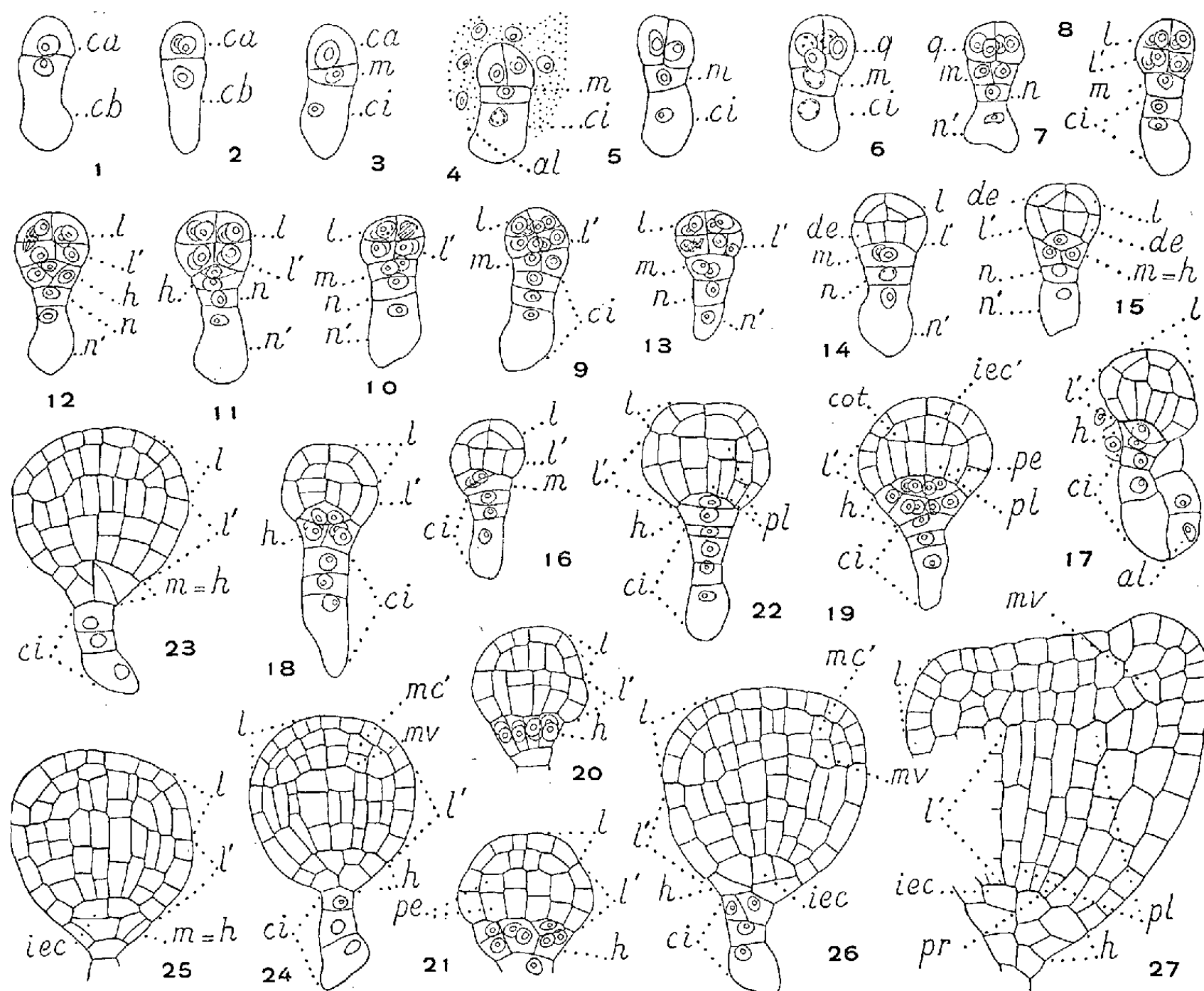


Fig. 1 à 27. — *Tovaria pendula* Ruiz et Pav. — Développement de l'embryon. — *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule intermédiaire et *ci*, cellule inférieure de la tétrade; *q*, quadrants; *n*, cellule-fille supérieure et *n'*, cellule-fille inférieure de *ci*; *l*, octants supérieurs ou partie cotylée *s. lato*; *l'*, octants inférieurs ou partie hypocotylée; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérôme; *pr*, péri-cycle; *h*, hypophyse; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *iec'* initiales de l'écorce de la tige épicotylée; *cot*, cellule-mère du cotylédon; *mc'*, méristème cortical interne du cotylédon; *mv*, cellule-mère du plérôme cotylédonaire; *al*, albumen (G = 370).

A l'aide de cloisons horizontales, les quadrants se partagent en quatre octants supérieurs *l* et quatre octants inférieurs *l'* (*fig. 8 à 12*). La partie cotylée *sensu lato* est produite par les octants supérieurs qui prennent tout d'abord des cloisons périclinales, isolant d'emblée les premiers éléments du dermatogène (*fig. 14 à 16*). La partie hypocotylée, génératrice de la tige hypocotylée et de la racine, est produite par les octants inférieurs *l'*. La cellule intermédiaire de la tétrade, qui fait partie du suspenseur *s. lato*, donne naissance, au-dessous du corps embryonnaire proprement dit, aux initiales de l'écorce de la racine, *iec*, et à la portion médiane de la coiffe.

L'embryogénie du *T. pendula* est remarquable surtout à deux points de vue. D'abord, les premières cloisons sont périclinales au niveau des octants supérieurs; elles sont anticlines chez le *Myosurus minimus*. Ensuite, la première paroi qui divise la cellule hypophysaire, *m*, est, soit verticale (fig. 7, 9, 10 et 14), soit oblique (fig. 12), soit enfin transversale; dans ce dernier cas, elle peut s'insérer partie sur les parois qui limitent, à leur base, les octants inférieurs, partie sur la membrane périphérique du suspenseur (fig. 16), ou bien encore prendre la forme de verre de montre et s'appuyer en totalité sur les octants inférieurs (fig. 11). C'est toujours une paroi verticale qui se différencie d'emblée, en *m*, chez le *Myosurus minimus*.

Par le mode de cloisonnement initial des octants supérieurs, par la différenciation possible, dans la cellule hypophysaire, d'un premier élément supérieur de forme lenticulaire, le *T. pendula* présente de grandes analogies avec le *Capsella Bursa-pastoris* et les autres Crucifères en général, mais il n'en a pas le suspenseur très développé et l'hypophyse provient de la cellule *m* et non d'une de ses descendantes.

C'est avec les Capparidacées que le *T. pendula* s'apparente le plus étroitement. En particulier, on retrouve, chez le *Cleome graveolens* Rafin. ⁽⁸⁾, dans la différenciation de l'hypophyse, les mêmes variations que chez le *Tovaria*. Par ses formes où la cellule hypophysaire s'individualise en prenant une paroi transversale en forme de verre de montre, le *T. pendula* rappelle également beaucoup le *Reseda Luteola* L. ⁽⁹⁾ et le *Reseda lutea* L. ⁽¹⁰⁾.

Avec les Crucifères, les Capparidacées et les Résédacées, les *Tovaria* constituent un groupe très homogène qui ne présente aucune relation avec les familles dont on a cru pouvoir parfois les rapprocher : c'est ainsi qu'il est impossible d'admettre l'existence de liens d'une parenté, même éloignée, entre les *Tovaria* d'une part, les représentants des Papavéracées ou des Fumariacées d'autre part. Les données de l'embryogénie ne s'opposent pas à l'inclusion des *Tovaria* dans les Capparidacées. Si l'on fait, au contraire, avec ce genre, le genre unique des Tovariacées, cette famille en possède les plus étroits rapports avec les Capparidacées, également avec les Résédacées, ses relations avec les Crucifères, pour un peu plus éloignées qu'elles soient, n'en paraissent pas moins évidentes.

⁽¹⁾ *Histoire des plantes*, 3, Paris, 1872, p. 129.

⁽²⁾ In MARTIUS, *Flora Brasiliensis*, 13, I, p. 239.

⁽³⁾ *Genera plantarum*, I, Londres, 1862-1867, p. 110.

⁽⁴⁾ *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 3, n° 2, Leipzig, 1891, p. 207.

⁽⁵⁾ *Éléments de Botanique*, 2, Paris, 1918.

⁽⁶⁾ *Arkiv för Bot.*, 26 A, 1934, p. 1.

⁽⁷⁾ R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification* (3^e fasc.; partie spéciale : première période du système, Hermann, Paris, 1948).

⁽⁸⁾ P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 562.

⁽⁹⁾ R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 910.

⁽¹⁰⁾ A. LEBÈGUE, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 2^e série, 13, 1954, p. 70.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comparaison de l'action de l'acide gibbérellique dans le genre beta*. Note (*) de M. JACQUES MARGARA, présentée par M. Raoul Combes.

Comparaison des effets de l'acide gibbérellique sur quatre types de *Beta* : betterave sucrière (*B. vulgaris* L.), bisannuelle héméropériodique, *B. maritima* L., population annuelle héméropériodique, *B. trigyna* W. et K., vivace, *B. procumbens* C. Sm., caulescente, sans besoin de vernalisation et indifférente à la longueur du jour.

Les effets de l'acide gibbérellique ⁽¹⁾ sur les espèces du genre *Beta*, montrent de remarquables différences suivant l'espèce étudiée, le stade de développement et les conditions du milieu.

1. *Beta vulgaris* L. (variété sucrière Klein Wanzleben E.), plante bisannuelle héméropériodique. — Dans une expérience préliminaire, des pulvérisations répétées de solutions à 100.10^{-6} ou des applications d'acide gibbérellique dans une pâte à la lanoline n'ont pas donné de résultat, tandis que l'injection dans le tubercule ou le dépôt sur des pétioles préalablement scarifiés de 0,5 ml de solution à 100.10^{-6} ont provoqué une élongation de la tige qui se poursuivait lorsque les traitements étaient répétés et s'arrêtait lorsqu'ils étaient interrompus, une rosette perchée se formant alors.

Ce sont les deux dernières techniques qui ont été utilisées ensuite, les traitements étant répétés chaque semaine pendant une ou plusieurs semaines, selon les expériences. En comparant les plantes traitées et des témoins, nous avons étudié, en l'absence de toute vernalisation, l'influence de l'âge de la plante et de la photopériode; après vernalisation, les effets de la durée de la réfrigération, de la longueur du jour et du stade de développement de la plante lors du traitement par l'acide gibbérellique.

L'élongation générale, dans les cas de plantes jeunes (possédant lors du traitement 2, 6 ou 12 feuilles) est généralement très faible chez les plantes âgées de plusieurs mois et ayant fourni 30 à 40 feuilles. Chez les betteraves plus âgées un pourcentage élevé de plantes demeurent en rosette après traitement. Ces plantes, soumises à l'action du froid puis des jours longs ont cependant produit une hampe florale.

En serre chaude, en jours longs comme en jours courts, les témoins demeurant en rosette, les plantes traitées qui se sont allongées n'ont jamais fleuri.

Des plantes semées au printemps, conservées dehors en hiver, puis placées en serre chaude en jours courts au mois de mars et traitées par l'acide gibbérellique se sont allongées sans jamais fleurir, les témoins produisant une courte tige terminée par une rosette perchée ou demeurant en rosette. Lorsqu'un court séjour en jours longs (une et deux semaines) a précédé le transport en jours courts, les plantes non traitées ont fourni une tige

longue fleurissant parfois mais terminée presque toujours par une rosette perchée. L'acide gibbérellique appliqué à ces plantes a provoqué un nouvel allongement des entrenœuds. Cependant, tandis que les plantes qui n'avaient pas fleuri avant le traitement, n'ont pas, non plus, fleuri après, huit betteraves qui, avant l'application d'acide gibbérellique, avaient fleuri puis fourni une rosette perchée ont produit à nouveau des fleurs, après s'être allongées.

En jours longs, le traitement, au stade rosette, de plantes vernalisées a provoqué, dans tous les cas, une nette augmentation de l'élongation de la tige par rapport aux témoins. Mais, sur des betteraves ayant déjà commencé de fleurir, l'acide gibbérellique a produit des effets variables, la plupart des plantes traitées se comportant comme les témoins, quelques-unes montrant un plus grand allongement de la tige sans effet visible sur la floraison. De jeunes plantes (au stade 6 feuilles) ayant subi une réfrigération à $+ 5^{\circ}$ pendant trois semaines ont été placées en serre chaude et en jours longs. Sur 12 plantes traitées par l'acide gibbérellique (50 μ g par plante chaque semaine pendant quatre semaines), 11 ont fleuri, les témoins s'étant faiblement allongés sans fleurir.

Le comportement de la betterave cultivée, plante bisannuelle héméropériodique, à l'égard des traitements par l'acide gibbérellique présente donc à la fois des analogies et des différences avec ceux de *Scrophularia vernalis* et de *Geum urbanum* étudiés par P. Chouard ⁽²⁾ et ⁽³⁾ et celui d'*Oenothera biennis* étudié par C. Picard ⁽⁴⁾. Chez toutes ces plantes, l'acide gibbérellique peut remplacer l'action du froid pour provoquer une élongation limitée sans toutefois déterminer la floraison.

Chez *Beta vulgaris* L., bien que la production d'une tige florifère ait pu être provoquée par greffage ⁽⁵⁾, l'acide gibbérellique semble incapable de déclencher la levée de la brachyblastie chez certaines plantes âgées pouvant cependant être vernalisées; mais d'autre part, l'emploi de l'acide gibbérellique permet de provoquer la floraison de plantes ayant déjà fleuri puis formé une rosette perchée ou de favoriser l'élongation et la mise à fleurs de plantes insuffisamment vernalisées.

2. *Beta maritima* L. (population annuelle héméropériodique originaire de Vendée et conservée à Versailles). — En jours courts, les témoins restant en rosette, les plantes traitées par l'acide gibbérellique s'allongent sans fleurir. En jours longs, les témoins demeurent en rosette plusieurs semaines avant de former une tige florifère; les plantes traitées ont commencé à s'allonger 8 à 12 jours après le traitement et ont produit leurs premières fleurs 3 à 4 semaines avant les betteraves non traitées.

3. *Beta trigyna* W. et K. — Nous n'avons pas pu provoquer l'élongation de plantes demeurant en rosette en serre chaude, par traitements répétés toutes les semaines ou tous les 15 jours pendant plusieurs mois. Une très faible élongation (de moins de 2 cm) accompagnée de nécroses a été observée sur deux plantes.

4. *B. procumbens* C. Sm. — Comme les autres espèces de la section des Patellares, *B. procumbens* est caulescente. Elle peut fleurir en serre chaude en jours courts ou en jours longs quelques semaines après la germination. Sur des plantes âgées de plusieurs mois et en pleine floraison, l'acide gibbérellique a provoqué un accroissement de l'allongement de la tige sans effet visible sur la floraison. Toutefois, dans deux expériences effectuées avec de jeunes plantes produisant leurs premières fleurs, tandis que tous les témoins continuaient de fleurir, 10 plantes traitées sur 10 dans une expérience, 9 sur 12 dans l'autre, s'arrêtaient de fleurir quelques temps, présentant au bout de plusieurs semaines une portion de tige dépourvue de fleurs comprise entre deux parties ayant fleuri.

Dans l'ensemble du genre *Beta*, l'acide gibbérellique a donc une action variable suivant l'espèce et l'état du développement de la plante.

Sans effet net chez *B. trigyna*, il peut, chez la betterave cultivée bisannuelle provoquer la levée de la brachyblastie, avec une efficacité variable suivant l'âge de la plante, renforcer l'effet d'un traitement réfrigérant, rétablir la floraison en même temps que l'élongation chez des plantes ayant déjà fleuri et formant en jours courts une rosette perchée. Chez *B. procumbens*, plante indifférente à la longueur du jour, l'acide gibbérellique provoque une augmentation de la longueur des entrenœuds et semble avoir sur la floraison un effet nul ou défavorable.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(¹) Sel de potassium provenant des Laboratoires Merck.

(²) P. CHOUARD, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, Mémoires, 1956-1957, p. 51.

(³) P. CHOUARD, *Rev. Hort.*, 1958, p. 1792.

(⁴) C. PICARD, *Comptes rendus*, 248, 1958, p. 2184.

(⁵) M. STOUT, *Bot. Gaz*, 107, 1945, p. 86.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution de l'intensité respiratoire de fruits restés sur pied, depuis leur formation jusqu'à leur chute naturelle.* Note (*) de MM. CLAUDE LEBLOND et ROGER ULRICH, présentée par M. Raoul Combes.

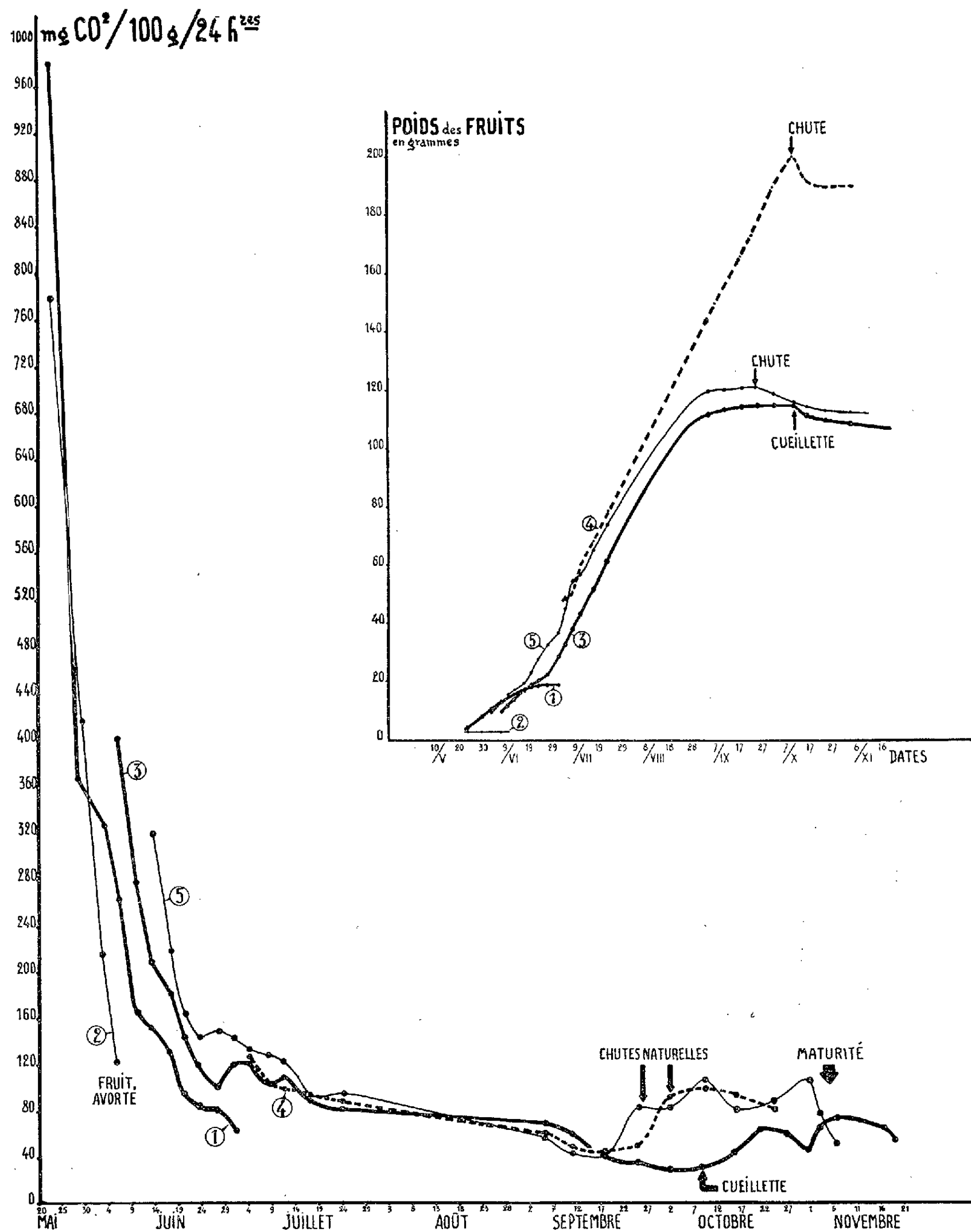
La préparation de la chute des très jeunes fruits qui avortent n'est accompagnée d'aucune perturbation visible de l'intensité respiratoire normalement décroissante à ce stade; par contre la chute naturelle normale en fin de croissance s'accompagne d'une augmentation progressive de la production de gaz carbonique qui annonce le maximum observable vers l'époque de la maturité après la cueillette.

Depuis les travaux de Kidd ⁽¹⁾, il est classique de représenter l'évolution de l'intensité respiratoire de pommes et de poires pendant leur vie sur l'arbre par une courbe d'abord rapidement, puis lentement décroissante, terminée par une remontée annonçant le maximum dit « climactérique » qui accompagne d'ordinaire la maturité. En général, ces courbes sont établies en faisant porter les mesures sur des fruits cueillis. Pour la première fois, à notre connaissance, l'intensité respiratoire a été mesurée sur des fruits en place dans les conditions naturelles, pendant toute leur croissance. La technique utilisée a été décrite ailleurs ⁽²⁾; nous la rappellerons seulement brièvement.

Les fruits sont enfermés pendant la durée des mesures dans des récipients étanches maintenus à température constante et parcourus par un flux d'air continu. La teneur en gaz carbonique de l'air efférent est mesurée avec un analyseur par absorption de rayonnement infrarouge. Pendant toute la croissance, parallèlement à l'étude de la respiration, nous avons suivi les variations de la hauteur et du diamètre des fruits. De très nombreuses mesures effectuées sur des fruits cueillis puis pesés nous ont permis de construire une courbe établissant la relation qui existe entre les dimensions et le poids des fruits. Nous avons confirmé à cette occasion les observations biométriques de Rosper ⁽³⁾ sur la croissance des pommes. Ce document nous était nécessaire pour apprécier les variations du poids des fruits (angle supérieur droit de la figure).

Les mesures ont commencé le 23 mai sur quatre fruits d'un pommier de variété « Reinette du Canada », soit 1 mois après la floraison. Après 12 h d'éclairement naturel, les fruits étaient enfermés pendant 20 h dans leur chambre respiratoire, à une température de 20°, en présence d'un flux d'air d'humidité relative 0,65 et de débit 10 l/h. Il était indispensable d'opérer dans des conditions toujours identiques pour éliminer notamment l'influence possible de la durée d'éclairement préalable, signalée par Carlier dans son travail sur les feuilles ⁽⁴⁾. Après une phase de mise en régime, aboutissant notamment à l'équilibre thermique, on obtient un régime stable d'émission de gaz carbonique. Ce sont ces valeurs de régime que nous avons prises en considération pour l'établissement des courbes respiratoires, dont quelques-unes seulement sont reproduites sur le gra-

phique ci-joint, les autres étant identiques. Elles se rapportent à deux groupes de fruits, numérotés respectivement 1 et 2 (fruits en voie d'avor-



tement) puis 3, 4 et 5 (fruits à croissance normale). L'examen de ces courbes nous a conduits aux observations suivantes :

— Au début de la croissance de très jeunes fruits on observe la chute brutale bien connue de l'intensité respiratoire, et l'absence de crise respiratoire sensible à l'approche de la chute des fruits avortés.

— L'amorçage sur pied d'une crise respiratoire peu de temps avant la chute normale des fruits en fin de croissance.

— L'existence vraisemblable de deux maximums respiratoires après la chute. Ce phénomène ne semble pas général mais il a été déjà observé sur des poires par Ulrich et Paulin ⁽³⁾.

— Un relèvement passager de l'intensité respiratoire, pour tous les fruits, entre le 20 et le 30 juin; il correspond à une longue période froide et pluvieuse et paraît imputable à l'enrichissement du sol en eau.

— L'huilage du fruit sur pied (n° 3) pendant sa phase préclimactérique a provoqué un retard de la crise respiratoire.

On peut penser à rapprocher l'augmentation de l'intensité respiratoire décrite plus haut à l'approche de la chute naturelle de celle qui a été signalée par Ulrich ⁽⁶⁾ dans le cas des fruits de Lierre se détachant prématurément, et par Carlier ⁽⁷⁾ lors du jaunissement des feuilles de pommier avant la chute automnale.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) F. KIDD, *Royal Inst. of Great Brit. Weekl. evening meeting*, 1934, et *Nature*, 135, 1935, p. 326.

(2) C. LEBLOND, *Rev. Gen. Bot.*, 65, 1958, p. 523-537.

(3) A. ROSPER, *Thèse Doct. Sciences Nat.*, Paris, 1957.

(4) G. CARLIER, *Bull. Rech. C. N. R. S.* (sous presse).

(5) R. ULRICH et A. PAULIN, *C. R. Acad. Agric. Fr.*, 43, 1957, p. 78-82.

(6) R. ULRICH, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 90, 1943, p. 87-89.

(7) G. CARLIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 592.

(Laboratoire de Biologie végétale,
Station du Froid de Bellevue, C. N. R. S.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Considérations sur les relations entre l'absorption des sels minéraux et la respiration.* Note (*) de M^{lle} MYRIAM SHEALTIEL et M. GASTON DUCET, présentée par M. Lucien Plantefol.

Il n'est pas nécessaire de postuler le fonctionnement de systèmes respiratoires différents du système des cytochromes, pour expliquer les différentes actions des inhibiteurs sur l'absorption minérale et la respiration.

Les idées introduites par Lundegårdh et plus tard par Robertson sur les relations entre l'absorption et la respiration ont exercé et exercent encore une grande influence sur les recherches effectuées dans ce domaine.

En effet, Lundegårdh et Burstrom ont trouvé que le cyanure, l'oxyde de carbone, agissant sur les racines de Blé, inhibent l'absorption des sels minéraux ainsi qu'une partie de la respiration. De ces expériences ces auteurs ont conclu que la fraction de la respiration sensible aux faibles concentrations de cyanure ($\leq 10^{-3}$ M), était indispensable à l'absorption. Plus tard ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ils ont identifié cette fraction à celle régie par le système des cytochromes. Ces idées ont été acceptées et développées par Robertson et coll. ⁽³⁾.

Ces auteurs distinguent deux types de respiration : la respiration de base (*ground respiration*, GR), indifférente aux faibles concentrations de cyanure, et la respiration liée à l'absorption des sels (*salt respiration*, *anion respiration*, SR) stimulée par les sels, inhibée par le cyanure et CO, identique à la respiration régie par la cytochrome-oxydase. Le fonctionnement de SR est une condition nécessaire de l'absorption des sels.

A la suite de ces travaux, on a considéré la grandeur de l'inhibition provoquée par CN^- et CO comme une mesure de la fraction de la respiration (régie par les cytochromes) dont dépend l'absorption minérale.

Mais certains tissus ne manifestent aucune sensibilité aux inhibiteurs (respectivement CO et CN^- à la concentration précédente) pour la respiration ⁽⁴⁾ et pour la respiration et l'absorption ⁽⁵⁾. Ces auteurs et d'autres ont suggéré que l'absorption minérale n'était pas régie alors par le système des cytochromes.

Cette thèse nous paraît trop simple. En effet, de nombreux facteurs internes et externes (âge, stade de développement, température, influence des sels, etc.) peuvent produire des changements de sensibilité des tissus aux inhibiteurs ⁽⁶⁾. Pourtant, à partir de tissus dont la respiration est insensible au CN^- ou au CO, il est possible d'obtenir des préparations mitochondriales qui contiennent, dans tous les cas étudiés, une cytochrome-oxydase active. Par exemple James ⁽⁴⁾ indique que la respiration des racines d'Orge âgées de 6 à 10 jours n'est pas influencée par CO. Mais l'un de nous a montré que les fractions mitochondriales de ce tissu ont une activité oxydative couplée à une phosphorylation ⁽⁷⁾.

D'autre part, on a toujours constaté, sauf ⁽⁸⁾, que quand CN^- et CO n'agissent pas sur la respiration ou même la stimulent, il y a toujours inhibition de l'absorption minérale. Ainsi Harley et coll. ⁽⁸⁾ ont trouvé, pour les mycorrhizes de Bouleau, que CN^- stimule la respiration et inhibe l'absorption de PO_4^{--} ; Osterlind ⁽⁹⁾ observe que la respiration de *Scenedesmus* reste inchangée sous l'influence de CN^- , tandis que l'absorption minérale est fortement affectée.

Le tableau suivant montre, pour des racines d'Orge de 9 jours, que l'oxyde de carbone n'a pas d'action sur la respiration, alors que l'absorption minérale est inhibée de plus de 50 %.

	$\text{N}_2 : \text{O}_2$ (95 : 5).	$\text{CO} : \text{O}_2$ (95 : 5).
Respiration par rapport à l'air = 100.....	68	69
Absorption totale.....	10,85	5,0
» nette non désorbable contre l'eau.....	8,26	3,24
» » » KCl (25 me/l)...	6,46	1,55

Durée de l'absorption : 70 mn, $T = 25^\circ\text{C}$.

Durée de la désorption : 30 mn, $T = 0-2^\circ\text{C}$.

Résultats exprimés en μe Rb par gramme de racines fraîches.

Pour expliquer ces différences d'action des inhibiteurs sur la respiration et l'absorption minérale, il est nécessaire de définir d'abord ce qu'est la respiration. On la considère actuellement comme l'oxydation de substrats (mesurée par l'absorption d'oxygène) couplée absolument à la mise en réserve de l'énergie d'oxydation (mesurée par l'estérification du phosphore minéral). Le siège en est les mitochondries.

Le mécanisme de mise en réserve de l'énergie d'oxydation est encore mal connu. On sait cependant que certains inhibiteurs, le dinitrophénol-1.2.4 en particulier, agissent sur ce mécanisme de telle sorte que l'oxydation des substrats n'est pas modifiée, et même parfois accélérée, tandis que la mise en réserve de l'énergie d'oxydation est arrêtée. Des recherches récentes ⁽¹⁰⁾ indiquent que CN^- , CO agissent aussi sur cette partie du mécanisme de la respiration.

L'absorption minérale, qui correspond à un accroissement de la concentration interne des tissus, nécessite de l'énergie.

Nous pensons que cette énergie provient de la respiration telle que nous l'avons définie. Les inhibiteurs CN^- et CO empêchent entre autres la mise en réserve de l'énergie (découplage des phosphorylations et oxydations) et par là, l'absorption minérale. Une fois la phosphorylation oxydative découplée, la seule mesure de l'absorption d'oxygène n'est plus l'image exacte de la respiration. Selon l'état physiologique des racines, l'action des inhibiteurs sur l'absorption d'oxygène peut être inhibitrice, nulle ou stimulante.

Il n'est donc pas nécessaire de postuler le fonctionnement de systèmes respiratoires particuliers pour expliquer les différentes actions des inhibiteurs sur l'absorption minérale et la respiration.

- (*) Séance du 27 juillet 1959.
- (1) H. LUNDEGÅRDH, *Planta*, 29, 1939, p. 419.
- (2) H. BURSTROM, *Planta*, 30, 1939, p. 129.
- (3) R. W. ROBERTSON et J. S. TURNER, *Austra. J. Exp. Biol. Med. Sc.*, 23, 1945, p. 68.
- (4) W. O. JAMES et D. BOULDER, *New Phytol.*, 54, 1955, p. 1.
- (5) F. C. STEWARD et F. K. MILLER, *Symposia Soc. Exp. Biol.*, 8, 1954, p. 367.
- (6) I. R. MACDONALD et P. C. DEKOCK, *Physiol. Plant.*, 81, 1958, p. 464; G. DUCET et A. J. ROSENBERG, *Biokhimiya*, 22, 1957, p. 380; J. F. SUTCLIFFE, *Symposia Soc. Exp. Biol.*, 8, 1954, p. 325.
- (7) G. DUCET, A. J. ROSENBERG, G. VANDEWALLE et A. ANDREJEW, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2657.
- (8) J. L. HARLEY et C. C. MCCREADY, *New Phytol.*, 52, 1953, p. 83.
- (9) S. OSTERLIND, *Physiol. Plant.*, 4, 1951, p. 528.
- (10) D. P. HACKETT et D. W. HAAS, *Plant Physiol.*, 33, 1958, p. 27; D. P. HACKETT, *Rapport au IX^e Congrès International de Botanique*, 1959.

(Laboratoires de Physiologie végétale du C. N. R. A.
et de la Sorbonne.)

PHYTOCHIMIE. — *La réaction de Mäule et son comportement en fonction de la nature chimique de la lignine.* Note (*) de M^{me} MARIE-THÉRÈSE MAZEN-PAPIER, présentée par M. René Souèges.

La chromatographie permet de montrer que la réaction de Mäule ne se manifeste, par une coloration rouge, que chez les plantes qui fournissent de l'aldéhyde syringique et de la vanilline à la suite de l'oxydation par le nitrobenzène alcalin.

Ainsi que nous l'avons indiqué dans une précédente Note (¹), la nature chimique de la lignine varie non seulement avec l'espèce végétale considérée, mais, pour une même espèce, avec l'âge de la plante.

Les modifications progressives de la lignine peuvent être suivies par l'emploi de la réaction de Mäule et l'on a pu constater, que, au moment où cette réaction donne une teinte brune, la plante ne fournit, à la suite de l'oxydation par le nitrobenzène alcalin, que de la vanilline, tandis que, lorsque la coloration obtenue est rouge, on peut avoir, par oxydation, de la vanilline et de l'aldéhyde syringique. La présence ou l'absence de ces deux aldéhydes peut être mise en évidence par chromatographie de partage sur papier.

Afin de vérifier que les colorations, brune ou rouge, correspondent bien à l'apparition de l'un, puis des deux aldéhydes, et que le manque de coloration traduit leur absence, nous avons effectué une série d'expériences sur du matériel varié et d'âge divers. Les espèces botaniques ont été à dessein choisies parmi celles qui présentent un intérêt du point de vue de la taxinomie.

Les expériences sont conduites de la manière suivante : le matériel, frais si possible, ou conservé dans le mélange eau-alcool-glycérine (que ce matériel soit adulte ou constitué par des plantules en voie de germination) est broyé, oxydé par le nitrobenzène alcalin, centrifugé, autrement il se rapporterait à mélanger et le mélange d'aldéhydes est soumis à la chromatographie de partage sur papier. Voici les résultats :

Pisum sativum, très jeune, ne présentant aucune des colorations de la lignine : ni vanilline, ni aldéhyde syringique.

Pisum sativum, très jeune, mais présentant une coloration rouge avec la phloroglucine, aucune coloration avec la réaction de Mäule : traces de vanilline, mais pas d'aldéhyde syringique.

Calycanthus fertilis, très jeune, incolore avec la réaction de Mäule : de la vanilline, mais pas d'aldéhyde syringique.

Ephedra andina, très jeune, ne présentant pas de coloration par la réaction de Mäule : de la vanilline et pas d'aldéhyde syringique.

Pinus silvestris, très jeune, mais rouge par la phloroglucine et brun par la réaction de Mäule : de la vanilline et pas d'aldéhyde syringique.

Larix europæa et *Pinus austriaca*, mêmes constatations.

Si l'on considère non plus l'âge de la plante, mais la place qu'elle occupe dans la classification, on constate, en s'adressant à des fragments de tissus suffisamment âgés, des résultats qu'on peut rassembler dans le tableau ci-joint :

	Vanilline.	Aldéhyde syringique.
Cryptogames vasculaires :		
<i>Lycopodium Selago</i> L.....	+	o
» <i>clavatum</i> L.....	+	o
» <i>annotinum</i> L.....	+	o
<i>Equisetum ramosum</i> Schi.....	+	o
<i>Osmunda regalis</i> L.....	+	o
<i>Pteris aquilina</i> L.....	+	o
<i>Allosorus crispus</i> Bernh.....	+	o
Gymnospermes :		
<i>Pinus maritima</i> Lam.....	+	o
<i>Taxodium distichum</i> Rich.....	+	o
<i>Thuya occidentalis</i> L.....	+	o
<i>Taxus baccata</i> L.....	+	o
Gnétacées :		
<i>Ephedra distachya</i> L.....	+	+
<i>Ephedra andina</i> Poepp.....	+	+
<i>Gnetum latifolium</i> Parl.....	+	+
<i>Gnetum Gnemon</i> L.....	+	+
Monocotylédones :		
<i>Tradescantia subaspera</i> Ker. Gawl.....	+	+
<i>Elodea canadensis</i> Rich.....	+	o
Dicotylédones :		
<i>Nuphar luteum</i> Sibth. et Smith.....	+	o
<i>Calycanthus fertilis</i> Walt.....	+	+
<i>Chimonanthus fragans</i> var. <i>grandiflorus</i> Makino.....	+	+
<i>Amborella trichocarpa</i> Bu.....	+	+
<i>Magnolia acuminata</i> L.....	+	+
<i>Magnolia Kobus</i> DC.....	+	+
<i>Michelia Figo</i> Spreng.....	+	+
<i>Liriodendron tulipifera</i> L.....	+	+
<i>Illicium anisatum</i> L.....	+	+
<i>Cercidiphyllum japonicum</i> Sieb. et Zucc.....	+	+
<i>Drymis lanceolata</i> Baill.....	+	+
» <i>reborta</i> Miers.....	+	+
» <i>Winteri</i> var. <i>andina</i> Reich.....	+	+
<i>Trochodendron aralioides</i> S. et Z.....	+	+
<i>Aquebia quinata</i> Decne.....	+	+
<i>Sarcandra chloranthoides</i> Gardn.....	+	+
<i>Populus</i> sp.....	+	+
<i>Tropæolum majus</i> L.....	+	+
<i>Evonymus europæus</i> L.....	+	+
<i>Cydonia vulgaris</i> Pers.....	+	+
<i>Ligustrum vulgare</i> L.....	+	+

Ces résultats permettent de formuler certaines remarques :

1^o Les unités architecturales qui participent au squelette de la lignine, se compliquent au cours du vieillissement de la plante. Certaines, par oxydation, conduisent à la vanilline et d'autres à l'aldéhyde syringique. Les deux peuvent ou non coexister, mais, si l'élément qui conduit à la vanilline peut se présenter seul, par exemple chez les Cryptogames vasculaires et les Gymnospermes, l'élément qui conduit à l'aldéhyde syringique paraît toujours associé à celui qui conduit à la vanilline. D'autre part, cet élément de départ de l'aldéhyde syringique, qui ne se trouve pratiquement jamais chez les Cryptogames vasculaires et les Gymnospermes, se rencontre à peu près constamment chez les Gnétacées et les Angiospermes, qu'elles soient ou non considérées comme primitives.

2^o Chez les Angiospermes considérées comme supérieures, certaines, telles que le *Nuphar luteum* et l'*Elodea canadensis* se comportent d'une manière anormale, ainsi que l'a d'ailleurs signalé Gaussen (²). Les expériences de Gaussen, qui ont porté sur un certain nombre d'anomalies semblables, l'ont conduit à penser qu'il fallait en chercher la cause dans le fait que ces plantes, pour la plupart aquatiques, devaient à une surévolution et à une adaptation à leur mode de vie particulier ce comportement inattendu.

3^o Quoi qu'il en soit, les éléments conduisant aux aldéhydes ne semblent pas présents chez l'embryon des graines en état de dormance. Seul, le réveil de la graine et la mise en route de son métabolisme permet l'élaboration de ces complexes chimiques, ce qui demande toujours au moins plusieurs heures et parfois quelques jours.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(¹) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2427.

(²) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 568.

ZOOLOGIE. — *Greniera*, genre nouveau de Simuliidé (Diptères-Nématocères).
Discussion de la position systématique. Note de MM. **JEAN-MARIE DOBY**
 et **FRANÇOIS DAVID**, présentée par M. René Fabre.

En raison des caractères morphologiques très particuliers d'une similie nouvelle récoltée en Loire-Atlantique, un nouveau genre est proposé : *Greniera*. Certains des caractères présentés par l'adulte (nervation et revêtement de l'aile) différencient *Greniera* de tous les genres connus. La valeur systématique des autres caractères est discutée. L'espèce type du genre est *Greniera fabri* Doby et David, 1959.

Une similie, que nous avons récoltée en Loire-Atlantique, s'est révélée nouvelle. En raison de certains caractères très particuliers de ses différents stades, nous sommes amenés à proposer ici la création d'un genre nouveau : *Greniera* ⁽¹⁾.

Jusqu'à plus ample informé et sans préjuger de la valeur systématique générique des caractères donnés ci-dessous, nous proposons pour *Greniera* la définition de genre suivante :

Espèce type : *Greniera fabri* Doby et David, 1959 ⁽²⁾.

— *Adultes* : Antennes à 10 articles; nervure costale avec mélange de soies longues et fines et de soies courtes et plus fortes, mais non en forme d'épines; Rs présentant à son extrémité distale une courte bifurcation; cellule basale nette; patte III avec *calcipala* net et *pedisulcus* très rudimentaire.

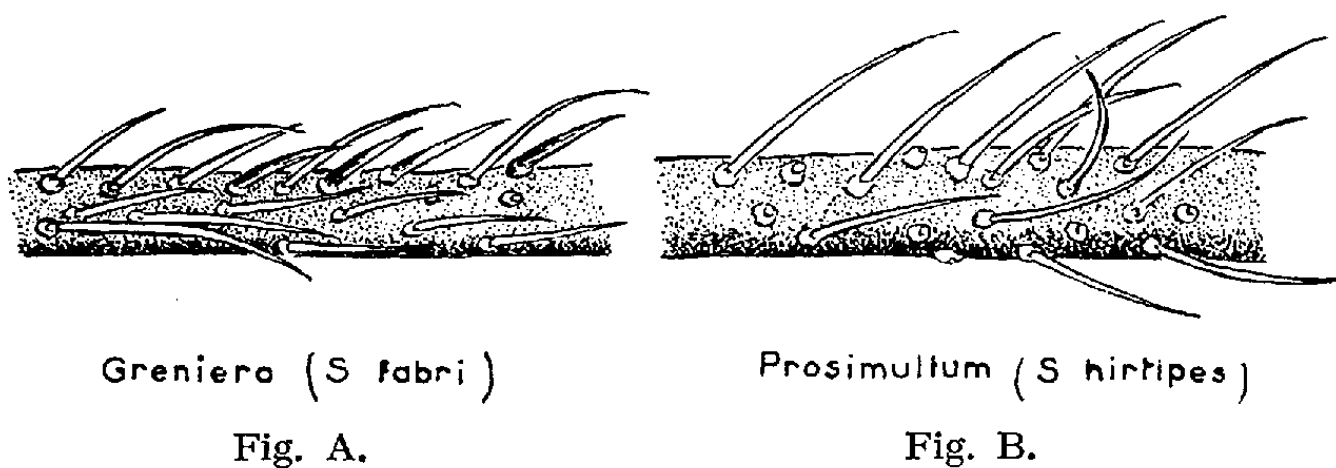
— *Nymphe* : Sans cocon ⁽³⁾; crochets latéraux du 9^e segment ramifiés et contournés. Épines terminales très développées. Filaments respiratoires nombreux, résultant de ramifications successives de quelques troncs principaux.

— *Larve* : Antenne à trois articles; le dernier, très long, représente à lui seul presque la moitié de la longueur totale (striation chitineuse caractéristique); échancrure céphalique réduite d'aspect déchiqueté; *submentum* à dents latérales plus développées que la centrale; processus *tp* de la mandibule à denticulations secondaires fines et multiples.

Commentaires. — Le caractère intermédiaire de certains des macrotriches alaires (schémas) semble d'une importance systématique considérable. La présence de soies seules s'observe en effet chez tous les genres considérés comme primitifs : *Parasimulium* Malloch, 1914; *Gymnopais* Stone, 1949; *Twinnia* Stone et Jamnback, 1955 et *Prosimulium* Roubaud, 1906. Par contre, tous les autres genres présentent un mélange de soies et d'épines.

Le nombre des articles de l'antenne de l'adulte constitue également un important caractère. La très grande majorité des espèces connues présente régulièrement 11 articles. Un nombre moins élevé est aussi considéré comme un caractère primitif. Ainsi, il est de 9 régulièrement dans les genres *Gymnopais* et *Twinnia* et très exceptionnellement dans le genre *Prosimulium* (ex. : *P. novum* Dyar et Shannon, 1927). Cette espèce, selon Stone

et Jamnback (1955) et Rubtzov (1956), serait d'ailleurs à placer dans le genre *Twinnia*. Par ailleurs, des variations tératologiques dans le nombre des articles ont été relativement fréquemment observées chez *Prosimulium*). Il est de 10 chez les genres *Parasimulium*, *Austrosimulium* Tonnoir, 1925 (avec quelques exceptions à 9), *Morops* Enderlein, 1930⁽⁴⁾ (*in* Vargas, 1945) et chez certains *Prosimulium* (*P. isos* Rubtzov, 1956).



Greniera fabri ne peut être placé dans le genre *Parasimulium*. Ce genre si particulier créé sur un seul exemplaire mâle, jamais retrouvé depuis sa description en 1914, est caractérisé par une nervure R_1 joignant la costale bien avant le milieu de celle-ci [d'ailleurs, pour Stone (1941, *in* Smart, 1945), il y a doute quant au nombre d'articles, qui pourrait être de 11]. De même, *G. fabri* diffère des espèces du genre *Austrosimulium* par l'absence de spiniformes vrais, le caractère légèrement bifurqué de R_s chez l'adulte et, chez la larve, par une sclérite anal à branches ouvertes (le genre *Austrosimulium*, ainsi d'ailleurs que le genre *Gigantodax* Enderlein, 1925, est caractérisé par un sclérite anal faisant le tour de l'anus).

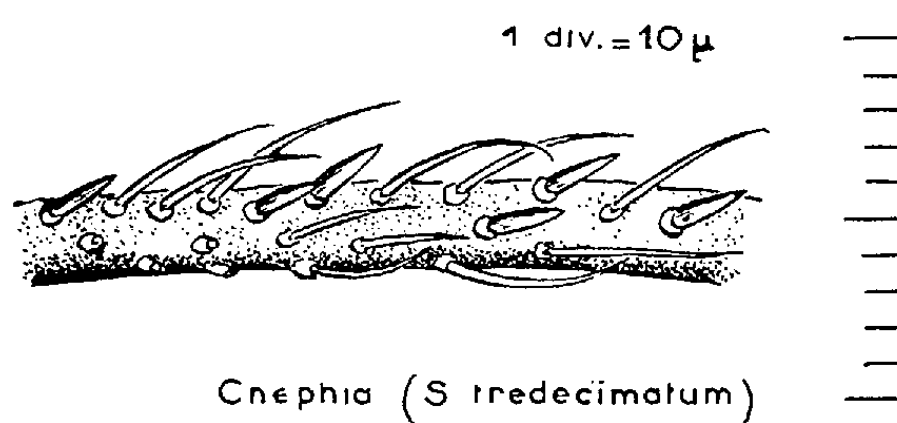


Fig. C.

L'appartenance au genre *Morops* est également à rejeter en raison de l'aspect non rectiligne de certains articles de la patte III du mâle dans ce genre.

Quant à l'aile, si son revêtement et le nombre d'articles antennaires n'autorisent pas l'introduction dans le genre *Cnephia* Enderlein, 1921, elle permet cependant un rapprochement certain avec celui-ci. Il existe en effet, chez *Cnephia*, également une cellule basale et chez certaines de ses espèces, un élargissement et une amorce de bifurcation de l'extrémité du R_s . Chez *G. fabri* d'ailleurs, cette bifurcation ($R_4 + 5 =$ veine avec

une rangée de soies sur chaque face. $R_2 + 3 =$ veine avec plusieurs rangées sur face inférieure) est très réduite et même, parfois, difficilement visible ⁽¹⁾. La proximité des genres *Greniera* et *Cnephia* semble d'ailleurs confirmée par d'autres caractères : chez l'adulte, notamment par la présence d'un *calcipala* net et d'un *pedisulcus* très rudimentaire, chez la femelle, d'un grand processus digitiforme sur la griffe et, chez le mâle, par une certaine analogie des *genitalia*; chez la nymphe, par l'existence de crochets latéraux ramifiés et très contournés sur le 9^e segment abdominal; chez la larve, par un processus mandibulaire *tp* à denticulations secondaires multiples. La présence, à ce dernier stade, de grosses papilles ventrales coniques et d'une échancrure céphalique réduite permet même de rapprocher *G. fabri* plus particulièrement de certaines espèces récemment placées dans le genre *Cnephia* par Stone, et appartenant à l'ancien genre *Hellichia* Enderlein, 1925, tel que *S. subexisum* Edwards, 1915.

Par contre, la morphologie particulière de l'antenne éloigne *G. fabri* de toutes les espèces de *Cnephia* (*s. str.*) connues ⁽²⁾.

Par certains points, elle semble d'ailleurs de caractère plus primitif que le genre *Cnephia*, par le nombre réduit des articles antennaires, par le revêtement des nervures, plus proche de celui de *Prosimulium* que de celui de *Cnephia*, par le développement considérable des crochets terminaux du 9^e segment et l'absence de cocon chez la nymphe, par les denticulations multiples du processus *tp* de la larve.

Cette similie semble, en fait, constituer un véritable intermédiaire entre le genre *Prosimulium* relativement primitif et le genre *Cnephia*, plus récent.

(¹) En l'honneur de M. P. Grenier, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur de Paris, spécialiste de ce groupe de Diptères.

(²) En l'honneur de M. le Professeur R. Fabre, Doyen de la Faculté de Pharmacie de Paris : *Greniera fabri* n. sp., simuliidé nouveau (Diptères-Nématocères) en provenance de la Loire-Atlantique. Doby et David, en attente de publication.

(³) Cette absence de cocon, à notre connaissance du moins, n'a encore été observée que chez quelques espèces du genre *Gymnopsis* Stone, 1949.

(⁴) Ce genre a été inclus par Edwards (1934) dans le genre *Simulium sensu stricto*.

(⁵) Ce caractère ne devient vraiment visible que sur l'aile montée entre lame et lamelle, éclaircie et très aplatie.

(⁶) La longueur du dernier article antennaire fait penser à certains genres primitifs, tels que *Gigantodax* (ex. *Gigantodax harcoliani* Wygodzinsky, 1949) et *Stegopterna* Enderlein, 1930 (placé actuellement par certains dans le genre *Cnephia*). La morphologie du *submentum*, par le développement considérable des dents latérales, évoque d'ailleurs également le genre *Stegopterna*.

(Laboratoire de Zoologie et Parasitologie
de la Faculté de Médecine et Pharmacie de Rennes.)

CYTOPHYSIOLOGIE. — *Conditions de l'irradiation ultraviolette d'organites cellulaires.* Note (*) de MM. MARCEL BESSIS et GEORGES NORMARSKI, transmise par M. Albert Policard.

Étude des conditions nécessaires pour obtenir une irradiation ultraviolette très localisée, en même temps qu'une image de bonne qualité en contraste de phase. Description du dispositif utilisé.

Les premiers travaux sur l'irradiation ultraviolette localisée datent de 1912. Tshachotin ⁽¹⁾, ⁽²⁾ utilisait une étincelle à magnésium, un monochromateur et un microscope inversé en quartz qui donnait sur la préparation une image réduite de la raie de 2 800 Å. Les cellules étaient observées avec un microscope ordinaire. Une solution fluorescente permettait de se rendre compte de l'endroit où se trouvait la tache ultraviolette, donc de le mettre au point sur la préparation. On remplaçait ensuite cette solution par la préparation elle-même. En 1954 et en 1957, Uretz et Perry ⁽³⁾, Uretz, Bloom et Zirkle ⁽⁴⁾ ont travaillé avec un appareil qui utilise l'illumination incidente par un objectif à miroir. L'image de la tache ultraviolette est mise au point en utilisant la lumière visible. Uretz et Perry, en 1957, ont utilisé cet objectif à miroir avec une plaque de phase. D'autre part, sur leur montage, un photomultiplicateur pouvait se substituer au condensateur du microscope pour indiquer la quantité de radiations reçue par les cellules.

Pour obtenir une image en contraste de phase des organites les plus fins, il est nécessaire d'utiliser un objectif à grande ouverture numérique et sans obturation centrale, ce qui exclut l'emploi des objectifs à miroir.

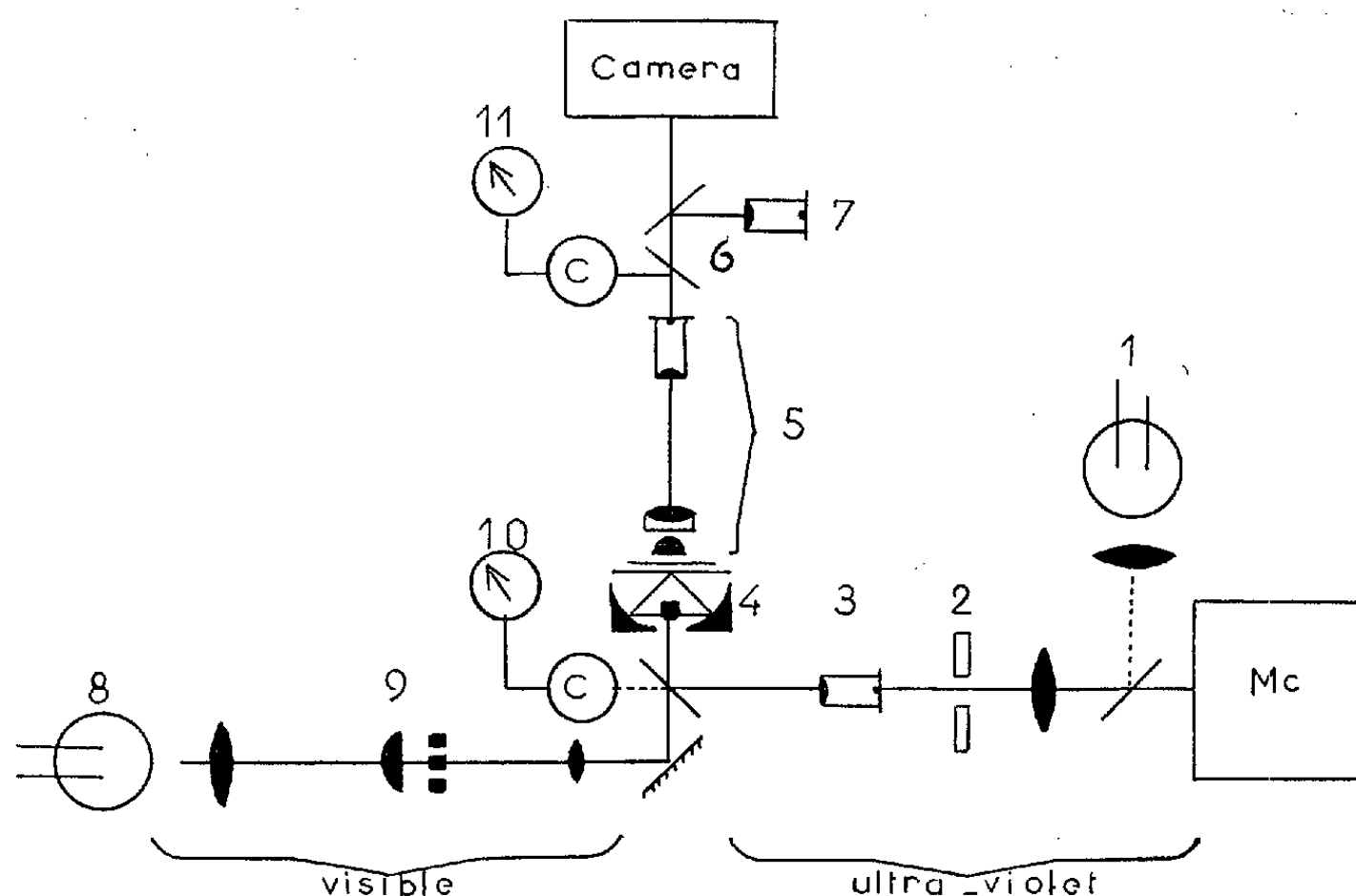
D'autre part, pour avoir une tache ultraviolette la plus fine possible, il est nécessaire d'utiliser un objectif à miroir ou un objectif en quartz de grande ouverture numérique, à immersion.

En tenant compte de ces deux impératifs principaux, nous avons construit un dispositif expérimental dont les caractéristiques sont les suivantes (schéma ci-dessous) :

1° *Production d'un spot ultraviolet de très petites dimensions.* — Il est obtenu en réduisant l'image d'une raie donnée par un monochromateur d'une source riche en rayonnement ultraviolet (étincelle de cadmium ou lampe à vapeur de mercure à résonance). Cette réduction s'obtient par un microscope inversé dont l'oculaire est en quartz et dont l'objectif est du type à miroir de grande ouverture numérique (1,0). On peut utiliser également les nouveaux objectifs achromatiques depuis l'ultraviolet jusque dans le visible. Cet objectif est placé là où se trouve habituellement le condensateur. Il permet d'obtenir une tache de 0,3 μ de diamètre sans diffusion

appréciable d'ultraviolet autour d'elle. Pour la mise au point précise de la tache, il est nécessaire de commander l'objectif (qui se trouve *sous* la préparation) par une vis micrométrique. Un obturateur sur le trajet des rayons permet de faire varier le temps d'exposition.

2° *Visualisation de la tache.* — Un miroir semi-transparent, en quartz, réfléchit une certaine quantité de lumière de couleur verte sur le trajet du faisceau ultraviolet. L'objectif à miroir étant achromatique pour toutes les longueurs d'ondes, on peut focaliser la tache en se servant de la lumière verte tout en étant certain qu'elle correspond à la tache du faisceau ultraviolet.



Camera : Enregistreur microcinématographique image par image.

Mc : Monochromateur éclairé par une étincelle à cadmium ou une lampe à vapeur de mercure à résonance.

Au centre, le microscope; *à droite*, le faisceau ultraviolet; *à gauche*, la lumière visible.

1, lampe permettant la visualisation de la tache ultraviolette; 2, obturateur; 3, oculaire en quartz correspondant à l'objectif à miroir; 4, objectif à miroir; 5, microscope à contraste de phase; 6, miroir semi-transparent correspondant à un photomultiplicateur (C), pour déterminer le temps de pose; 7, miroir semi-transparent correspondant à un oculaire pour la mise au point sur le plan de la camera; 8, lampe éclairant l'anneau du contraste de phase; 9, dispositif transporteur d'images de l'anneau du contraste de phase; 10, photomultiplicateur permettant l'évaluation de la quantité de radiations ultraviolettes; 11, photomultiplicateur permettant l'évaluation de la quantité de lumière visible.

3° *Éclairage du condenseur pour le contraste de phase.* — L'objectif qui détermine la tache ultraviolette sert de condenseur pour l'objectif à contraste de phase. Il est donc nécessaire de l'équiper d'un diaphragme en anneau. Pour ce faire, on utilise un transporteur d'images. Pour que les images de la préparation en contraste de phase et de la tache soient vues simultanément, le miroir qui réfléchit le rayonnement ultraviolet est semi-transparent et placé sur le trajet des rayons qui éclairent le condenseur.

4° *Préparation.* — Les objets à examiner sont placés entre deux lamelles, la lamelle inférieure étant en quartz, la lamelle supérieure, de diamètre plus petit, étant en verre.

5° *Mesure de l'intensité des rayonnements visibles et ultraviolets.* — Elle est faite par deux photomultiplicateurs placés derrière des miroirs semi-transparents comme l'indique le schéma.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(¹) S. TSCHACHOTIN, *Biol. Zebtr.*, 32, 1912, p. 623.

(²) S. TSCHACHOTIN, *Handbuch. biol., Arbeitsmethoden Abt.*, 10, 1938, p. 877.

(³) R. B. URETZ et R. P. PERRY, *Rev. Sc. Instr.*, 28, 1957, p. 861.

(⁴) R. B. URETZ, W. BLOOM et R. E. ZIRKLE, *Science*, 120, 1954, p. 197.

(École des Hautes Études,
Centre National de Transfusion sanguine.)

PHYSIOLOGIE. — *Étude des effets de la thyroxine activée sur la glycolyse aérobie des coupes de foie de rat en milieu complet (Le Page). Mécanisme d'action de l'hormone.* Note (*) de M^{lles} **ÉLIANE LE BRETON**, **ARLETTE JACOB**, **M. LE VAN HUNG** et M^{lle} **TERESA REMOLINA**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans un milieu comportant substrats et coenzymes, la glycolyse atteint un niveau maximal qui ne peut être dépassé par addition de thyroxine activée (par la CoA). Le retrait de la coenzyme I à ce milieu provoque une chute de la glycolyse de 70 %, chute ramenée à 22 % après addition de thyroxine activée. On discute le mécanisme d'action de cette hormone.

Dans une récente publication (¹), nous avons montré que le mélange thyroxine + coenzyme A (CoA) augmente non seulement la respiration, mais aussi la glycolyse du tissu hépatique en milieu Tyrode. Afin de préciser la manière dont agit l'hormone activée, nous avons étudié ses effets dans un milieu complet type Le Page (²).

En effet, le milieu Tyrode permet de mesurer la « *glycolyse actuelle* » du tissu, c'est-à-dire celle réalisée dans le tissu au moment de la mort de l'animal, grâce aux substrats et coenzymes présents. Par contre, le milieu Le Page apportant coenzymes (DPN, ATP) (³) et substrats (HDP et pyruvate) permet aux apoenzymes du tissu de travailler à leur niveau maximal; on mesure alors la « *glycolyse potentielle* » du tissu. Nous avons pensé que la thyroxine activée pourrait être sans action dans ce milieu, mais que, moyennant quelques modifications, il serait possible d'analyser son mode d'action.

RÉSULTATS. — Les mesures sont faites avec l'appareil de Warburg sur des coupes de foie de 0,3 à 0,4 mm d'épaisseur, provenant de rats souche Commentry, adultes, mâles, soumis à un jeûne de 16 h avant la mort. Après passage d'un mélange gazeux 95 % O₂, 5 % CO₂, on mesure la glycolyse par la quantité en microgrammes d'acide lactique formé durant 20 mn, et rapportée au milligramme de poids sec. Les détails techniques seront publiés ailleurs.

1. *Milieu complet.* — Les mesures faites sur 10 rats montrent que les Q_L passent de 15, 17, 15, 13, 18, 17, 19, 15, 16 et 15 respectivement à 16, 18, 14, 12, 17, 18, 19, 15, 17 et 15 après adjonction de thyroxine activée. Donc, en milieu complet : 1° la glycolyse aérobie est élevée (16 en moyenne) par rapport à celle mesurée en milieu Tyrode (0,73 en moyenne); 2° le mélange thyroxine + CoA est sans action sur la glycolyse, alors qu'il l'augmentait de 387 % en milieu Tyrode.

2. *Milieu incomplet.* — Nous avons supprimé, soit les sucres, soit le DPN du milieu Le Page, et mesuré la glycolyse en présence et en absence de l'hormone activée. On donne ci-dessous quelques résultats.

TABLEAU I.

Action de la thyroxine + CoA en milieu complet moins (HDP + glucose).

Complet val. abs.	Complet + Thy. + Co A		Complet — (glucose + HDP)		Complet — (glucose + HDP) + Thy. + Co A	
	val. abs.	Δ %.	val. abs.	Δ %.	val. abs.	Δ %.
15.....	16	+6	2,0	—86	4,0	—73
17.....	18	+5	2,0	—88	3,0	—82
15.....	14	—6	1,8	—86	3,0	—80
19.....	19	0	2,5	—86	3,2	—83

Tous les pour-cent sont exprimés par rapport à la colonne 1.

TABLEAU II.

Action de la thyroxine + CoA en milieu complet moins le DPN.

Complet		— DPN.							
— Thy. — Co A.	+ Thy. + Co A.	— DPN		+ Thy.		+ Co A		+ Thy. + Co A	
		val. abs.	Δ %.	val. abs.	Δ %.	val. abs.	Δ %.	val. abs.	Δ %.
19	17	4	—78	6	—68	10	—47	15	—21
17	19	6	—64	6,1	—64	8	52,9	14	—17
18	18	6,1	—66	5,9	—67	9	—50	13	—27

Tous les pour-cent sont exprimés par rapport à la colonne 1.

On voit d'après ces tableaux :

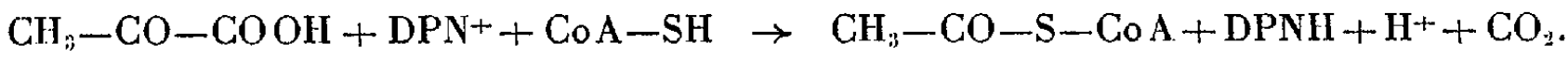
- 1° qu'en l'absence de HDP et glucose, la glycolyse aérobie diminue de 87 %; l'adjonction de thyroxine + CoA améliore peu cette chute;
- 2° en l'absence de DPN, la glycolyse subit une chute de 70 %, mais ici l'adjonction de thyroxine + CoA est très efficace puisque la chute n'est plus que de 21 % de la valeur maximale.

Hypothèse concernant le mode d'action du mélange thyroxine + CoA. — Nous ne pouvons discuter ici longuement les résultats obtenus. Le stade final de la glycolyse est la réduction du pyruvate en lactate en présence de DPNH qui s'oxyde en DPN.

Dans le milieu Le Page, le pyruvate est en excès; le DPNH prend naissance à partir du DPN lors de la transformation du D-glycéraldéhyde-3-P en acide 1.3-diphosphoglycérique. Les trioses provenant de HDP, on conçoit qu'en l'absence de ce corps il y ait une chute importante de la formation d'acide lactique, même si le milieu Le Page contient un excès de DPN.

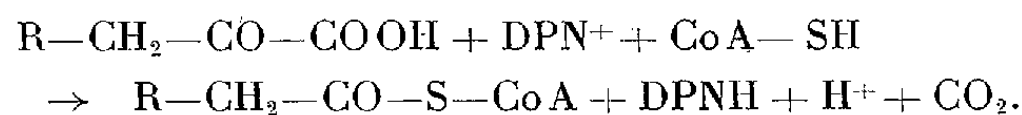
En l'absence de DPN dans le milieu Le Page, le CoA seul et plus nettement encore l'hormone + CoA, augmentent la glycolyse. Nous pensons pouvoir attribuer cet effet aux réactions suivantes :

1° Transformation du pyruvate en acétyl-CoA selon la réaction de Korkes (2), au cours de laquelle le DPN du tissu est réduit en DPNH :



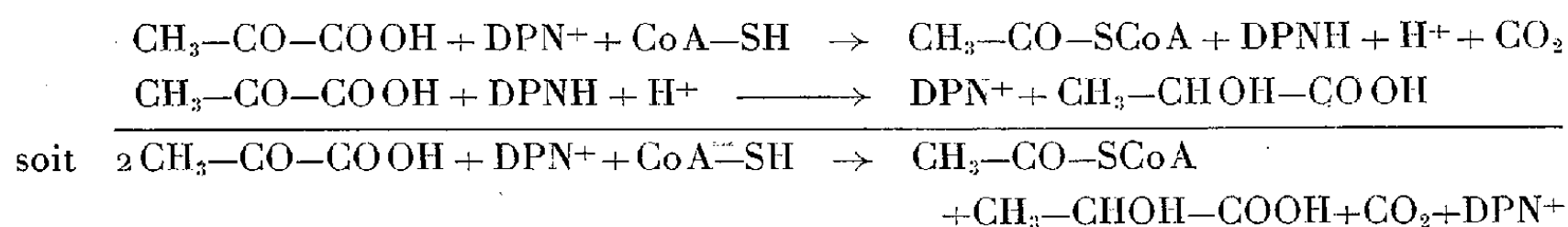
2° Transformation par désamination oxydative, de la thyroxine en acide tétraiodothyronépyruvique : $R-CH_2-CO-COOH$.

En présence de CoA, ce corps serait transformé en un ester de la coenzyme A et de l'acide tétraiodothyronacétique selon une réaction similaire à celle de Korkes :

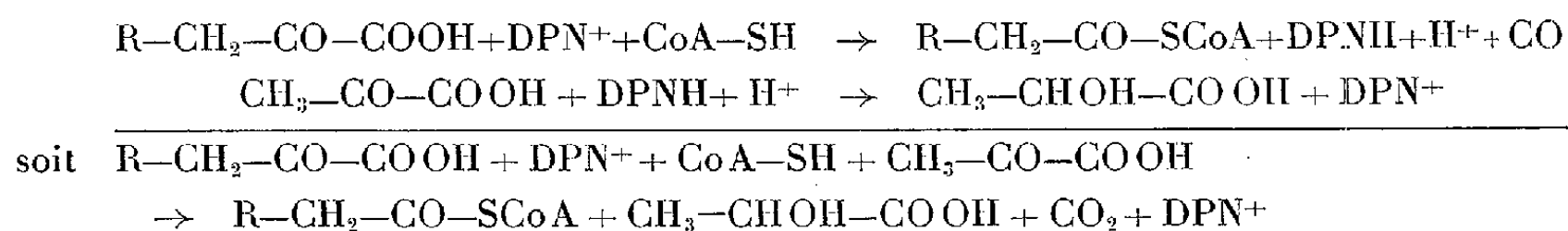


Ces deux réactions se feraient plus rapidement que la phosphorylation du triose; il y aurait un passage rapide du DPN^+ en $DPNH$, oxydé à son tour rapidement lors de la formation d'acide lactique.

L'ensemble des processus pourrait s'écrire pour l'acide pyruvique :



et pour la thyroxine :



Les expériences en cours nous permettront d'approfondir ce mécanisme possible de l'action de la thyroxine activée sur la glycolyse.

CONCLUSION. — Dans un milieu riche en coenzymes, le mélange thyroxine + CoA est sans influence sur la glycolyse tandis qu'il l'augmente considérablement en milieu Tyrode. Son action est de nouveau importante si l'on soustrait le DPN au milieu. L'hormone activée agirait en provoquant la formation du $DPNH$ à partir des quantités de DPN présentes dans le tissu.

(*) Séance du 20 juillet 1959.

(1) E. LE BRETON, A. JACOB, LE VAN HUNG et T. REMOLINA, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 460.

(2) G. A. LE PAGE, *J. Biol. Chem.*, 176, 1948, p. 1009.

(3) DPN, diphosphopyridinenucléotide; ATP, acide adénosinetriphosphorique; HDP, hexose-1.6 phosphate; $DPNH$, diphosphopyridinenucléotide réduit.

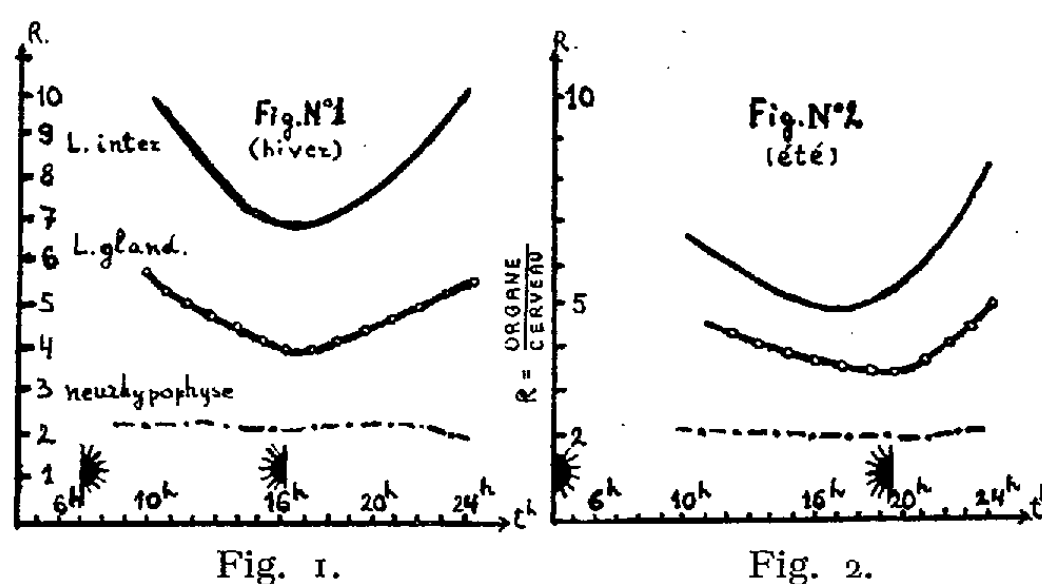
(4) E. LE BRETON, LE VAN HUNG, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1357.

(5) A. B. KORKES, *J. Biol. Chem.*, 195, 1952, p. 541.

ENDOCRINOLOGIE. — *Recherches sur la pénétration de la thyroxine marquée dans l'hypophyse de Grenouille* (*Rana esculenta*). *Observation de variations nycthémérales*. Note (*) de M. **GEORGES ČEHOVIĆ**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons obtenu, 4 h après l'injection de la thyroxine marquée, une fixation de celle-ci dans l'hypophyse de Grenouille, et en particulier dans le lobe intermédiaire. Elle est sept fois plus grande que dans le cerveau. Des variations saisonnières et nycthémérales de cette fixation sont observées.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾, nous avons exposé nos résultats sur la pénétration de ^{131}I dans l'hypophyse de la Grenouille. Nous avons trouvé une fixation dans le lobe intermédiaire 96 h après l'injection de $\text{Na } ^{131}\text{I}$.



Les recherches de R. Courrier et coll. ⁽²⁾ et d'autres auteurs [voir bibliographie dans ⁽¹⁾], ont montré que la thyroxine marquée se fixe électivement dans la neurhypophyse chez certains animaux (Lapin, Singe, Chien), mais non chez quelques autres espèces (Rat, Cobaye, Chat).

Nos observations sur la Grenouille nous ont conduit à étudier le rôle du lobe intermédiaire et de l'intermédiaire dans les relations hypothalamo-hypophyso-thyroïdiennes ⁽³⁾.

Nous avons donc repris les expériences sur la fixation dans le lobe intermédiaire de la Grenouille (*Rana esculenta*), en utilisant cette fois de la thyroxine marquée (avec du ^{131}I).

Notre schéma d'expériences est semblable à celui de nos expériences précédentes ⁽¹⁾. Dans ces recherches, les grenouilles sont sacrifiées 4 h après l'injection de la thyroxine radioactive (0,3 à 0,5 $\mu\text{C/g}$ de poids; activité spécifique, 0,55 à 0,65 mg/mC).

Chez la Grenouille, le lobe intermédiaire se sépare facilement des autres lobes. Dans certains cas (animaux au poids inférieur à 70 g), ces lobes ont été pesés et comptés par groupe de quatre. Nous avons prélevé également 20-30 mg de la région frontale du cerveau.

Dans toutes ces expériences (sur 160 grenouilles), nous avons observé, 4 h après l'injection de la thyroxine marquée, une fixation élevée de celle-ci dans le lobe intermédiaire (6 à 10 fois plus grande que dans le cerveau), une pénétration faible dans le lobe glandulaire et presque nulle dans la neurhypophyse.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus dans une série d'expériences faites en hiver 1958.

Date	$R = \frac{\text{Radioactivité mg organe}}{\text{Radioactivité mg plasma}}$				$R = \frac{\text{Radioactivité mg organe}}{\text{Radioactivité mg cerveau}}$			
	6 nov.	27 nov.	23 déc.		6 nov.	27 nov.	27 déc.	
expérimentale (1958)...	4 ♂.	4 ♂.	8 ♂.	Moyennes.	4 ♂.	4 ♂.	8 ♂.	Moyennes.
Organe.								
Lobe glandulaire...	0,65	0,61	0,67	$0,62 \pm 0,24$	3,74	4,05	4,68	$4,12 \pm 0,45$
» intermédiaire.	1,06	1,047	1,08	$1,06 \pm 0,02$	6,09	6,80	7,49	$6,79 \pm 0,70$
Neurhypophyse....	0,35	0,286	0,38	$0,33 \pm 0,05$	2,27	1,89	2,64	$2,15 \pm 0,24$
Cerveau.....	0,17	0,152	0,145	$0,15 \pm 0,01$	-	-	-	(¹)

Ces animaux ont été injectés toujours à midi et sacrifiés à 16 h, car nous avons remarqué qu'il existe des différences notables selon les heures, auxquelles l'expérience a été commencée. En étudiant ces variations, nous avons constaté que la fixation dans le lobe intermédiaire et le lobe glandulaire varie parallèlement, alors que la radioactivité de la neurhypophyse (par rapport au plasma et au cerveau) n'est pas modifiée. La fixation dans ces deux lobes très élevée la nuit baisse vers l'après-midi, pour s'élever ensuite progressivement la nuit.

La courbe de la figure 1 montre que la fixation dans le lobe intermédiaire et celle du lobe glandulaire présentent un véritable cycle nycthéméral.

La figure 2 montre la courbe obtenue au cours d'une autre série d'expériences faites en été (mai-juin 1959). On remarque que les variations sont de même sens que celles observées en hiver. Toutefois, les courbes sont moins accentuées et l'on remarque un décalage du minimum qui est en hiver vers 16 h et en été vers 19 h. Nous avons marqué aussi l'heure des levers et des couchers du soleil, à Paris à l'époque de nos expériences.

Cette fixation dans le lobe intermédiaire a été aussi confirmée par autohistoradiographie (⁹). Sur les photographies (fig. 3, 3a et 3b), la flèche indique le noircissement du film radiographique provoqué par le lobe intermédiaire.

De nombreuses recherches ont montré l'existence du rythme nycthéméral dans le fonctionnement des glandes endocrines (⁴). I. Eskin et G. Widavskáia (⁵), en étudiant le cycle nycthéméral du niveau des éosinophiles dans le sang des rats ont observé un pareil décalage du maximum, de ce niveau qui était en septembre à 16 h et en juin à 18 h.

En analysant des travaux déjà anciens sur la fixation de la thyroxine marquée dans la neurhypophyse, nous avons remarqué qu'on pouvait conclure à l'existence de ce cycle aussi chez d'autres animaux. Ainsi,

Jentzer, en 1953 ⁽⁶⁾, présente un tableau où il expose (coups/mn/g) la radioactivité de la thyroïde, de l'hypophyse et du sang chez le Lapin en fonction du temps après l'injection de fortes doses de ^{131}I . En calculant d'après son tableau les rapports hypophyse/sang, nous avons obtenu une courbe sensiblement pareille à celle que nous avons trouvée pour le lobe intermédiaire chez la Grenouille.

Le rôle des variations nycthémérales des facteurs chromatophoriques sur la pigmentation cutanée chez la Grenouille est bien connu. Par contre, l'existence des variations de ces facteurs observée aussi chez les Mammifères ⁽⁷⁾ a posé le problème du rôle de ces facteurs chez les animaux.

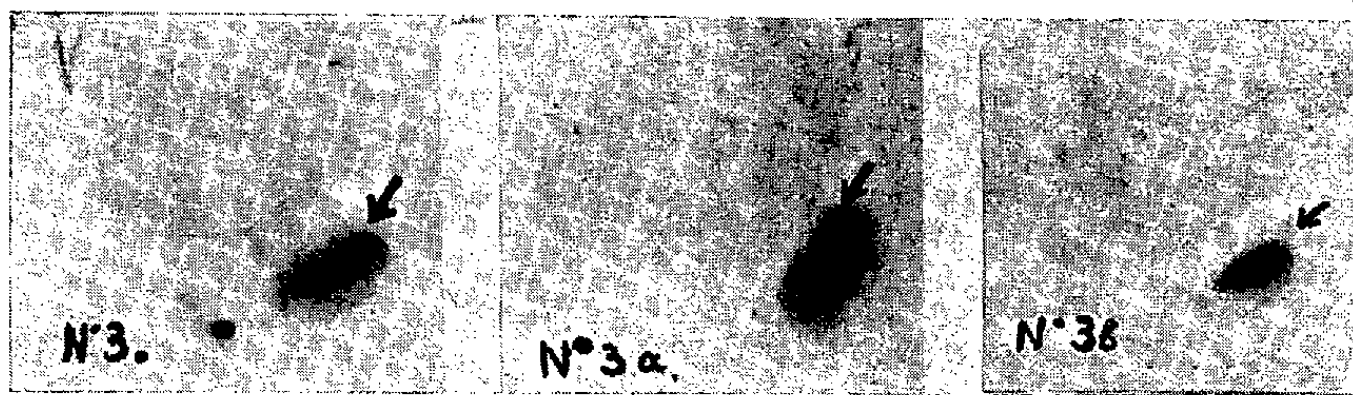


Fig. 3.

Fig. 3 a.

Fig. 3 b.

Déjà, Jores ⁽⁸⁾ avait observé chez l'homme un cycle nycthéméral du niveau des facteurs chromatophoriques dans le sang (dosés sur la peau de Grenouille *in vitro*). Fait important pour nos observations, il a trouvé que le niveau élevé de ces substances dans le plasma s'abaisse vers 16 h et s'élève ensuite pour atteindre le maximum vers minuit.

Nous avons, dans des Notes antérieures ⁽³⁾, démontré que l'obscurité continue provoque une diminution de la fixation de l'iode dans la thyroïde des grenouilles. Nous avons obtenu le même effet après injection de l'intermédiine. Nos observations sur la fixation de la thyroxine marquée dans le lobe intermédiaire et son cycle nycthéméral nous paraissent apporter de nouveaux arguments en faveur de l'importance du lobe intermédiaire et des facteurs chromatophoriques dans le mécanisme des relations hypothalamo-hypophyso-thyroïdiennes.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1450.

(2) R. COURRIER, A. HOREAU, M. MAROIS et F. MOREL, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 776.

(3) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2647; 245, 1957, p. 740.

(4) M. WEBB et F. BROWN Jr., *Physiol. Rev.*, 39, 1959, p. 127.

(5) I. ESKIN et G. WIDAWSKAJA, *Probl. endocrinol. hormonoter. Moscou*, 2, 1956, p. 82.

(6) A. JENTZER, *Acta endocrinologica*, 12, 1953, p. 264.

(7) L. LEVINSON, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 26, 1940, p. 257.

(8) A. JORES, *Klin. Wochenschrift*, 14, 1935, p. 1713.

(9) En collaboration avec F. Zajdela, sera publié ultérieurement.

BIOLOGIE. — *Termitophrya* gen. nov., nouveau type d'Infusoire Cilié commensal de certains Termites. Note (*) de M. CHARLES NOIROT et M^{me} CÉCILE NOIROT-TIMOTHÉE, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Rares sont les Infusoires Ciliés vivant dans le tube digestif des Insectes. Chez les Termites, on n'a signalé jusqu'ici que des représentants du genre *Nyctotherus* ⁽¹⁾ qu'on rencontre par ailleurs chez des hôtes très variés, tant Vertébrés qu'Invertébrés. Nous avons découvert, chez plusieurs Termites africains, des Ciliés beaucoup plus spécialisés, appartenant à l'ordre des Péritriches. Bien que nous n'ayons disposé que de matériel fixé, et que, de ce fait, notre étude soit restée très limitée, nous croyons devoir donner de ces Protistes une diagnose préliminaire, à cause de l'intérêt biologique qu'ils présentent.

Termitophrya africana n. gen., n. sp. — Corps allongé, dont le diamètre augmente assez régulièrement d'avant en arrière; la forme varie sensiblement d'un individu à un autre, ce Cilié est sans doute très contractile. Fixé à la paroi intestinale par son extrémité postérieure différenciée en disque adhésif; ce disque, de contour circulaire, est nettement déprimé en sa partie centrale; la dépression de cette sorte de ventouse est remplie par une sécrétion amorphe, parcourue par de très fins canalicules, et qui paraît assurer l'adhésion du Protiste à l'intima intestinale. A l'extrémité antérieure, une couronne ciliaire de petite taille (10 μ) semble formée de trois ou quatre tours de spire; nous avons toujours observé cet appareil ciliaire invaginé au fond d'une cavité antérieure (fig. 1); seule l'observation sur le vivant pourra dire si cette disposition est permanente. L'appareil bucco-pharyngien, très développé, prend l'allure d'un véritable œsophage; notre matériel ne nous permet pas d'en donner une interprétation complète; il se présente sous forme d'un canal hélicoïdal, à l'aspect rubanné en raison de son aplatissement latéral (il s'agit bien d'un canal, car on le voit souvent entièrement rempli d'ingestats). Ce canal est soutenu par une épaisse fibre qui longe son bord postérieur; des cils sont implantés dans sa région antérieure, qui doit correspondre à l'infundibulum des Vorticellides. Cet œsophage atteint à peu près le milieu du corps. A ce niveau se trouve fréquemment une vacuole, vraisemblablement contractile. Dans la partie basale, mais en position variable, un macronucleus en fer à cheval, et un micronucleus relativement volumineux. De grosses fibres sidérophiles sont insérées sur le pourtour du disque adhésif et vont rejoindre la paroi du corps à des niveaux variables (F, fig. 1). D'autres fibres, également colorables par l'hématoxyline, courent longitudinalement sous la pellicule.

Ce Cilié est incontestablement un Péritriche et diffère nettement de toutes les espèces connues. L'étude du cycle évolutif permettra de préciser

si, comme nous le supposons, le disque adhésif est l'homologue d'une scopula.

Dimensions : longueur, 110-200 μ ; largeur, 38-63 μ .

Se nourrit de l'*humus* qui forme le contenu intestinal de son hôte. Les particules ingérées envahissent tout le cytoplasme de la moitié postérieure, sans paraître se localiser dans des vacuoles digestives.

Habitat : Intestin postérieur des ouvriers de *Jugositermes tuberculatus* Emerson. Tous les ouvriers examinés, en provenance soit de Boukoko (Oubangui-Chari), soit de la région de Makokou (Gabon) hébergeaient un grand nombre de *Termitophrya africana*.

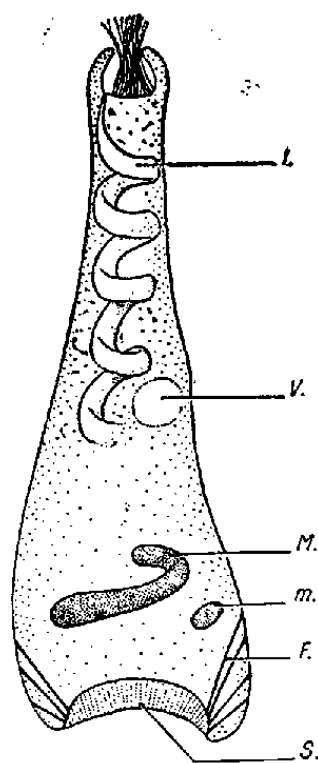


Fig. 1. — *Termitophrya africana*; F, fibres sidérophiles; I, infundibulum; M, macronucleus; m, micronucleus; S, sécrétion assurant la fixation du Cilié à la paroi intestinale; V, vacuole contractile.

Des représentants du genre *Termitophrya* ont été trouvés chez d'autres Termites; de structure très proche de celle de *T. africana*, il s'agit sans doute d'espèces différentes que nous ne pourrions définir qu'après une étude plus poussée. Mais leur répartition offre un intérêt tout particulier. En effet, les Termites qui les hébergent appartiennent à deux groupes distincts : d'une part trois Apicotermittinæ : *Jugositermes tuberculatus* Emerson, *Rostrotermes cornutus* Grassé, *Trichotermes villifrons* Sjöst., d'autre part le genre *Pericapritermes* (sous-famille des Termitinæ). La présence de *Termitophrya* chez les Apicotermittinæ est très significative; les trois genres monospécifiques sont, en effet, étroitement apparentés et représentent un petit phylum parfaitement individualisé, comme en témoignent leur morphologie, leur anatomie, singulièrement celle du tube digestif (²); alors que *Rostrotermes* habite les forêts de Côte-d'Ivoire et de Guinée, *Trichotermes* et *Jugositermes* peuplent le bassin du Congo, le premier en savane, le second en forêt; les Ciliés, toujours très abondants, ont une localisation bien précise, et occupent la dernière dilatation de l'intestin

postérieur, précédant le rectum mais séparée de celui-ci par un segment très étroit. Chez *Pericapritermes*, au contraire, les *Termitophrya* sont inconstants, toujours peu nombreux (au plus quelques dizaines) et localisés dans le rectum même; nous en avons trouvé chez *P. urgens* Silv. de Côte-d'Ivoire et *P. chiasognathus* Sjöst. du Gabon.

Nous pensons que nos Ciliés se sont différenciés et ont évolué avec le phylum *Trichotermes-Jugositermes-Rostrotermes*. Outre la structure très particulière de ces Protistes, la constance de l'infestation, leur abondance et leur localisation précise dans un segment bien déterminé de l'intestin postérieur traduisent une adaptation très poussée à leurs hôtes. Leur densité est si grande qu'elle est au moins égale à celle des Flagellés dans la panse des Termites inférieurs; leur régime alimentaire est tout à fait exceptionnel pour des Infusoires; ils se nourrissent, nous l'avons dit, du contenu intestinal de leurs hôtes, c'est-à-dire d'*humus*. Quels éléments utilisent-ils dans cet humus? Comment le Termite lui-même digère-t-il ce matériau? Nous n'en avons aucune idée; mais nous serions tentés de penser que l'adaptation est réciproque, que les Termites profitent de quelque façon de la présence de ces Ciliés, bref, qu'il s'agit d'une association symbiotique.

Le cas de *Pericapritermes* nous semble tout différent; les *Termitophrya* qu'ils hébergent sont sans doute des commensaux « déserteurs »; ils se sont adaptés secondairement à ces nouveaux hôtes qui fréquentent les mêmes biotopes et pratiquent le même régime que leurs hôtes primaires.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(¹) H. KIRBY, *Parasitology*, 24, 1932, p. 289-304; *Univ. Calif. Publ. Zool.*, 41, 1937, p. 189-212.

(²) P.-P. GRASSÉ et CH. NOIROT, *Ann. Sci. Nat. Zool.*, (11), 16, 1954, p. 345-388.

(Laboratoire d'Évolution des Êtres Organisés,
105, boulevard Raspail, Paris.)

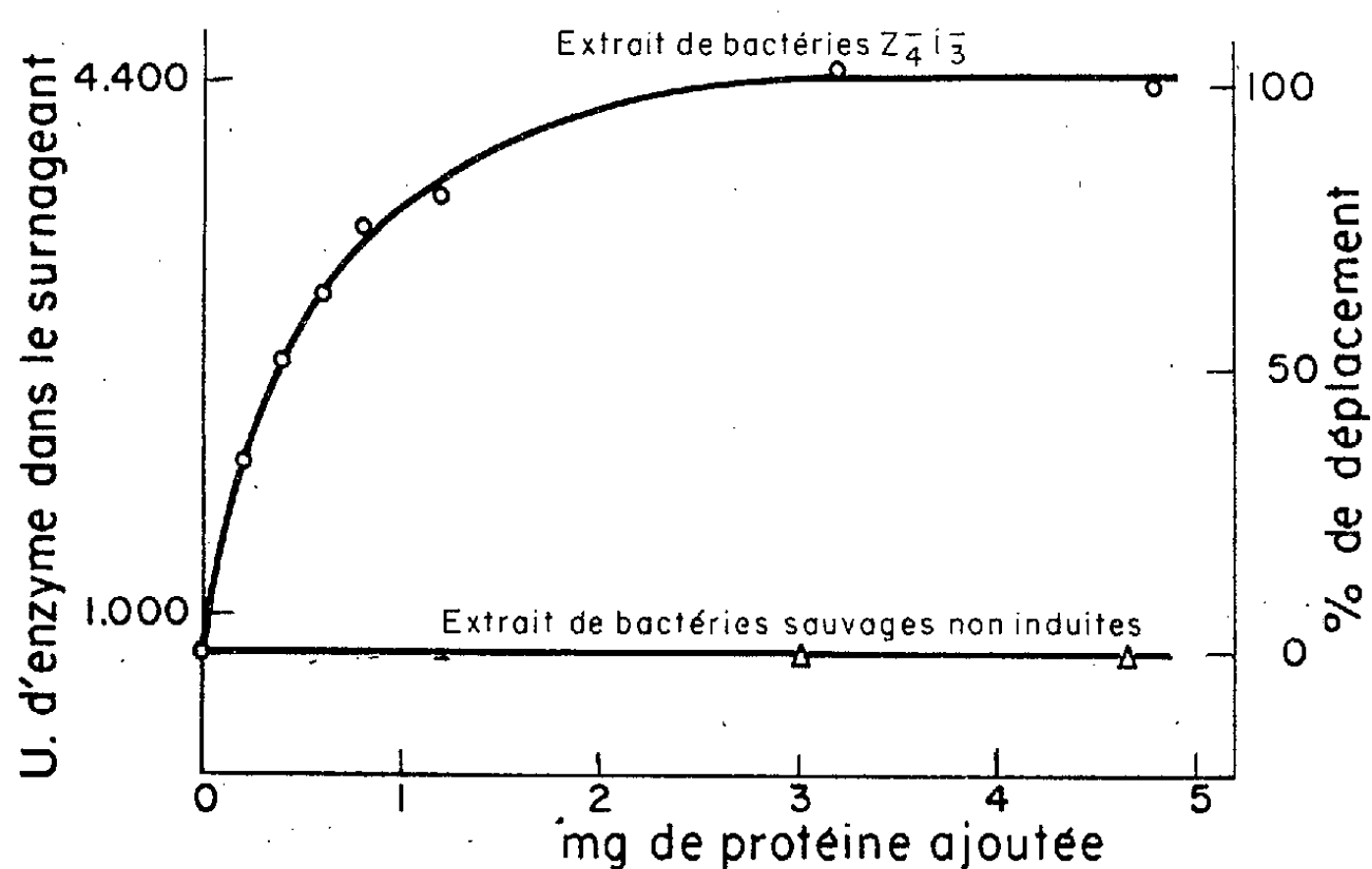
GÉNÉTIQUE BIOCHIMIQUE. — *Sur la présence de protéines apparentées à la β -galactosidase chez certains mutants d'*Escherichia coli*. Note (*) de MM. DAVID PERRIN, ALAIN BUSSARD et JACQUES MONOD, présentée par M. Jacques Tréfouël.*

Des mutations différentes affectant le gène z d'*Escherichia coli* se traduisent par la synthèse de différentes protéines inactives, mais antigéniquement proches de la β -galactosidase.

Une série de mutants d'*Escherichia coli* K 12 incapables d'effectuer la synthèse de la β -galactosidase (ci-après désignés mutants z^-) ont été isolés après irradiation ultraviolette. Par croisement ou par transduction, il a été établi que ces mutants sont tous capables de se recombinaison entre eux à très basse fréquence pour donner le type sauvage ⁽¹⁾. Ces différentes mutations semblent toutes affecter un même cistron au sens de Benzer ⁽²⁾. Ces observations suggèrent que le cistron ou gène z détient l'information génétique relative à la structure de la protéine β -galactosidase. Si cette hypothèse est exacte, certains de ces mutants au moins devraient être capables d'élaborer une protéine proche de la galactosidase, et qui pourrait être reconnaissable en tant que telle par ses propriétés immunologiques. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons cherché à déceler, dans des extraits de divers mutants z^- , la présence d'un antigène capable de déplacer la β -galactosidase de sa combinaison avec un antisérum spécifique.

Les extraits de bactéries z^- sont obtenus par broyage sonique et centrifugation. Leur concentration en protéines est ajustée uniformément à environ 4 g/l. La précipitation immunologique est effectuée dans un tampon phosphate pH 7 M/10, contenant du β -mercaptoéthanol M/100 et en présence d'un précipité entraîneur hétérospécifique (sérumalbumine humaine + immunosérum de Lapin). A ce mélange, on ajoute les antigènes (β -galactosidase purifiée et extraits de bactéries z^-) ainsi que le sérum antigalactosidase en quantités variables suivant les essais. Le mélange est effectué à la température ambiante, conservé 1 h à cette température, puis 24 h à 0° C et enfin centrifugé. On mesure, par la méthode à l'orthonitrophénylgalactoside, la quantité d'enzyme demeurant dans le surnageant. Le nombre d'unités (UZ) d'enzyme purifiée précipitable par un volume donné d'immunosérum est déterminé au préalable. Cette valeur est dite « point de précipitation maximum » (PPM). Dans une série de tubes contenant l'enzyme purifiée et le sérum antigalactosidase en proportion correspondant au PPM, on ajoute des quantités croissantes d'extraits de bactéries z^- , l'addition d'extraits étant faite en même temps que celle de l'enzyme. Ces mélanges sont alors traités comme ci-dessus.

L'addition d'extraits de bactéries du type sauvage non induites, c'est-à-dire n'ayant pas formé de β -galactosidase, ne provoque aucun déplacement du PPM. La protéine Pz de Cohn et Torriani (³) n'intervient donc pas dans la réaction, dans ces conditions, ainsi que l'avaient d'ailleurs montré ces auteurs. Parmi les extraits de souches mutantes, 8 sur 16 ne donnent aucun déplacement du PPM. Avec les huit autres mutants, on observe un déplacement qui se traduit par l'apparition d'enzyme dans le liquide surnageant après précipitation. La quantité d'enzyme libérée croît jusqu'à un maximum en fonction de la quantité d'extrait ajouté (*fig.*). Chacune de ces huit souches mutantes forme donc une protéine capable de réagir, même en présence de galactosidase, avec les anticorps anti-galactosidase spécifiques. Nous désignerons ces protéines par le sigle Cz.



Le déplacement du PPM permet de titrer en « équivalents antigéniques » les protéines Cz dans les extraits. On constate que le titre des protéines Cz chez les mutants qui en produisent est comparable à celui qu'atteint la β -galactosidase elle-même dans les extraits de bactéries induites du type sauvage. Parmi les protéines Cz, quatre donnent avec le sérum employé une réaction croisée complète, en ce sens qu'elles déplacent entièrement la β -galactosidase de ses combinaisons avec l'anticorps. Les quatre autres donnent une réaction incomplète en ce sens que lorsque la concentration d'extraits s'accroît, une saturation est atteinte alors qu'une fraction seulement de la β -galactosidase a été déplacée. La fraction déplacée varie suivant les cas de 20 à 60 %. Enfin, deux des extraits donnant une réaction croisée, l'une complète, l'autre partielle, présentent une activité galactosidasique faible, mais significative (1/80 et 1/1000 par référence aux équivalents antigéniques). Cette faible activité ne semble pas due à des mutants réverses trop rares dans la population bactérienne. Il est donc vraisemblable qu'elle est due à la protéine Cz elle-même. On peut donc conclure

que les protéines Cz produites par des mutants génétiquement différents présentent des propriétés et par conséquent des structures différentes les unes des autres.

Grâce à la découverte récente, par Jacob et Adelberg ⁽¹⁾ d'un facteur F porteur, dans certains cas, du gène z^+ ainsi que du gène i^+ responsable du caractère inductible de la galactosidase dans le type sauvage, il a été possible d'obtenir des souches hétérogénètes de constitution $z^+i^+/z_i^-i_i^-$. La souche haploïde $z_i^-i_i^-$ forme constitutivement la protéine Cz_i qui donne une réaction croisée complète avec la β -galactosidase. Le diploïde hétérozygote $z^+i^+/z_i^-i_i^-$ ne forme que des traces de β -galactosidase et de protéine Cz lorsqu'il est cultivé en l'absence d'inducteur. Induit par l'isopropyl- β -D-thiogalactoside $2 \cdot 10^{-4}$ M, ce diploïde synthétise la galactosidase en quantité comparable à celle d'une souche sauvage induite. Le PPM déterminé avec les extraits du diploïde induit est notablement dévié par comparaison avec l'enzyme purifiée ou avec un extrait de bactéries sauvages induites. La déviation correspond à environ un équivalent de Cz pour 3,5 d'enzyme. Cette souche paraît donc synthétiser la protéine Cz_i inductible en même temps que la β -galactosidase inductible. Le fait que la protéine Cz soit formée en moins grande quantité que la β -galactosidase pourrait tenir à une plus faible inductibilité de cette protéine, mais il pourrait être dû également à ce que les particules F portant le gène z soient plus nombreuses en moyenne dans chaque cellule que les chromosomes porteurs du gène z_i^- .

Ces résultats confirment que le gène z détermine la structure de la β -galactosidase. Ils montrent que la β -galactosidase et la protéine modifiée due à un gène altéré sont produites simultanément chez les hétérogénètes z^+/z_i^- , de sorte que cette protéine ne peut être considérée comme un précurseur non terminé de l'enzyme, mais bien comme un produit final du gène z_i^- . Enfin, ces résultats révèlent qu'une protéine ayant perdu son activité enzymatique par altération de sa structure, peut néanmoins conserver ses propriétés de répressibilité et d'inductibilité ⁽²⁾.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) A. B. PARDEE, F. JACOB et J. MONOD, *J. Mol. Biol.*, 2, 1959 (sous presse).

(2) S. BENZER, in *The chemical basis of heredity*, Johns Hopkins Press, 1957.

(3) M. COHN et A. M. TORRIANI, *J. Immunol.*, 69, 1952, p. 471.

(4) F. JACOB et E. ADELBERG, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 189.

(5) Ce travail a bénéficié de subventions du Jane Coffin Childs Memorial Fund et de la National Science Foundation des États-Unis.

BIOLOGIE PHYSICOCHIMIQUE. — *Essai de localisation de l'effet primaire de l'urée sur l'hémoglobine.* Note (*) de M. **RAMAPRASAD BANERJEE**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

On sait que l'urée, à la concentration 4 M, abaisse le potentiel d'oxydoréduction de l'hémoglobine avant que se produisent de plus profondes modifications. L'analyse de ce qui se passe sur des modèles apparentés montre que cette action primaire englobe divers effets dont une part se situe sans doute sur la partie globine.

Depuis les travaux de Taylor ⁽¹⁾ et de Colson-Guastalla ⁽²⁾, on sait qu'en présence d'urée 4 M, le potentiel d'oxydoréduction du système hémoglobine-méthémoglobine est abaissé de 35 mV environ. L'effet est immédiat et précède toute transformation spectrale. Dans cette action primaire, il n'y a pas de dénaturation profonde.

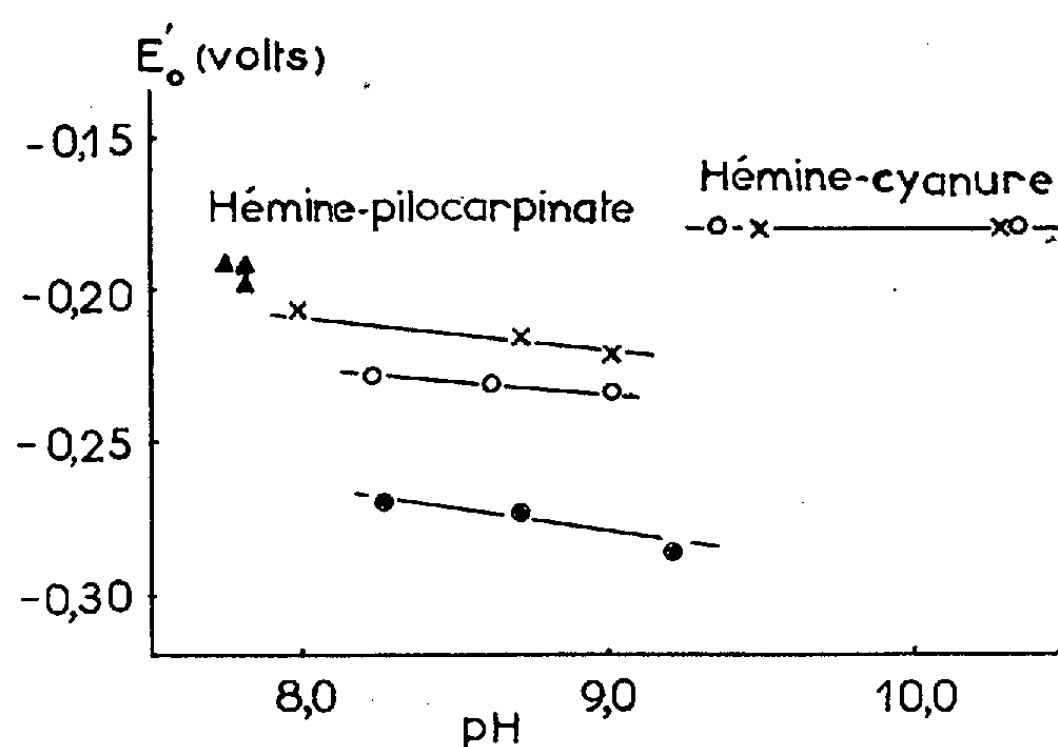


Fig. 1. — Potentiel d'oxydoréduction des complexes hémine-pilocarpinate et hémine-cyanure en milieux de constantes diélectrique différentes.

- en tampon ($\epsilon = 80$);
- × en tampon + urée 4 M ($\epsilon = 93$);
- en tampon + alcool 32,5 % ($\epsilon = 60$);
- ▲ en tampon + glycocolle 0,53 M ($\epsilon = 93$).

J'ai essayé de localiser l'action primaire de l'urée sur la molécule de l'hémoprotéine. Elle peut porter sur le groupe prosthétique, la globine, et la liaison hème-globine.

J'ai abordé l'analyse en étudiant l'effet de l'urée sur les complexes de l'hémine et de diverses bases azotées (histidine, pilocarpinate, pyridine, α -picoline, etc.), complexes qui peuvent être considérés comme des modèles simples apparentés aux hémoprotéines. Une étude directe de l'association hème-globine, en absence et en présence d'urée, outre les difficultés qu'elle présenterait, serait impuissante à distinguer l'effet de l'urée sur la liaison proprement dite de l'effet sur la partie protéique.

Comme cela a été montré dans une publication antérieure (³), les potentiels d'oxydoréduction de plusieurs de ces complexes sont effectivement modifiés en présence d'urée 4 M.

Le potentiel d'oxydoréduction d'un système hémine-base azotée est représenté, à 30° C, par la relation : $E_b(\text{volts}) = E'_0 + 0,06 \log (K'_0/K'_R)$, où E'_0 et E_b représentent le potentiel de demi-réduction de l'hémine en absence et en présence d'un excès de base complexante, K'_R et K'_0 les constantes de dissociation des complexes base-hémine réduite et base-hémine oxydée respectivement. On peut prévoir que toute modification des conditions expérimentales qui change le rapport des constantes de dissociation K'_R et K'_0 doit entraîner une variation du potentiel (ΔE).

J'ai déterminé, par spectrophotométrie à 20° C, en absence et en présence d'urée, les constantes de dissociation K'_0 et K'_R des complexes pilocarpinate-hémine oxydée et pilocarpinate-hémine réduite. Les résultats expérimentaux montrent que la constante de dissociation du complexe oxydé (K'_0) est modifiée (augmentée) en présence d'urée, tandis que celle du complexe réduit ne l'est pas. La modification du rapport K'_0/K'_R en présence d'urée permet de calculer la variation du potentiel d'oxydoréduction; elle est sensiblement égale à celle qu'on a mesurée directement.

$$\Delta E_{\text{cal}} = 14,5 \text{ mV à pH } 8,2; 14,5 \text{ mV à pH } 9,0,$$

$$\Delta E_{\text{obs}} = 16,0 \text{ mV à pH } 8,2; 14,0 \text{ mV à pH } 9,0.$$

La modification globale du potentiel des systèmes hémine-base azotée s'explique donc par la variation, en présence d'urée, de la constante de dissociation globale du complexe ferrihémine-base. Il faut donc rechercher le mécanisme par lequel l'urée exerce son action sur la dissociation du complexe oxydé, et par conséquent sur le potentiel.

Il y a lieu d'examiner le rôle : 1° d'une action spécifique de l'urée sur l'hémine, spécialement la formation d'un complexe; 2° d'une modification du milieu résultant en l'augmentation de la constante diélectrique et en la variation des coefficients d'activité des corps réagissants.

1° L'urée forme effectivement un complexe avec la ferrihémine. La présence d'urée dans un milieu hémine-base azotée sera donc accompagnée d'une compétition entre l'urée et la base vis-à-vis de la ferrihémine. Cependant, la constante de dissociation (K'_{0u}) du complexe hémine-urée₂ est très grande par rapport à K'_0 (hémine-base₂) :

$$K'_{0u} = 7,4; \quad K'_0 = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ à pH } 8,2.$$

Les valeurs relatives de K'_{0u} et K'_0 sont telles que malgré la concentration relativement très élevée de l'urée (4 M), la partie d'hémine oxydée complexée à l'urée est négligeable par rapport à la quantité complexée à la base (3 % du total). La part d'une éventuelle complexion de l'hémine par l'urée est donc négligeable dans l'effet global.

2° L'effet de l'urée sur les constantes de dissociation paraît devoir être lié à la modification de la constante diélectrique du milieu. On sait que la liaison ferrohémine-base est covalente, donc insensible à une variation de la constante diélectrique du milieu. D'autre part, certains complexes ferrihémine-base (dont le ferrihémine-pilocarpinate) sont électrovalents; on prévoit un relâchement des liaisons (augmentation de la constante de dissociation) par augmentation de la constante diélectrique. Ces prévisions sont en accord avec les résultats expérimentaux.

L'étude du potentiel d'oxydoréduction et des constantes d'équilibre du complexe en divers milieux de constantes diélectriques différentes (mélanges eau-alcool, eau-dioxanne, solution aqueuse de glycolle) vient à l'appui de cette hypothèse. L'augmentation de la constante diélectrique du milieu par le glycolle agit sur le potentiel dans le même sens que la présence d'urée; un effet en sens contraire se manifeste dans un milieu dont la constante diélectrique est abaissée par l'alcool (*fig. 1*). Le potentiel du complexe hémine-cyanure n'est pas modifié en présence d'urée, or les formes réduite et oxydée de ce complexe sont toutes les deux covalentes.

On explique ainsi le mécanisme de l'action de l'urée sur les modèles. En ce qui concerne les hémoprotéines, sans doute l'effet diélectrique joue-t-il un rôle, mais la méthémoglobine et l'hémoglobine sont toutes les deux des complexes ioniques (*), alors que seule la forme oxydée des complexes hémine-base présente ce caractère. L'effet diélectrique dû à la présence d'urée doit être de modifier l'un et l'autre des équilibres relatifs à l'hémoglobine et à la méthémoglobine, et dans les deux cas, dans le sens d'un relâchement des liaisons hème-globine. La modification du potentiel due à l'action de l'urée ne peut donc être localisée à la liaison hème-globine.

Il y a des raisons de penser que l'effet primaire de l'urée sur le potentiel de l'hémoprotéine traduit une action globale, s'étendant à la partie protéique de la molécule. Il est vraisemblable que la modification se situe dans une partie de la moitié globine relativement éloignée de la liaison hème-globine, puisqu'aucune transformation spectrale ne l'accompagne.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) J. F. TAYLOR, *J. Biol. Chem.*, 144, 1942, p. 7.

(2) H. COLSON-GUASTALLA, *Thèse*, Paris, 1956.

(3) R. BANERJEE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2977.

(4) L. PAULING, C. D. CORYELL, *Proc. Natl. Acad. Sc., U. S.*, 22, 1936, p. 210.

BIOCHIMIE. — *La composition du lait de truie : Variations des teneurs en quelques éléments minéraux (P, Ca, K, Na, Mg).*

Note (*) de MM. LÉON GUEGUEN et EMMANUEL SALMON-LEGAGNEUR, transmise par M. Clément Bressou.

Le lait de truie diffère notablement du lait des autres espèces domestiques. Les teneurs en calcium et phosphore augmentent régulièrement en fonction du stade de lactation, les teneurs en potassium et sodium, varient peu.

Malgré l'intérêt que présente la connaissance de la composition minérale du lait pour le nutritionniste, peu d'investigations approfondies concernent le lait de truie. Les études antérieures ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, ne portent que sur un nombre limité de données et n'ont généralement trait qu'au phosphore et au calcium.

TABLEAU I.

Teneurs moyennes en éléments minéraux et écarts types.

	Groupe A.	Groupe B.	Moyenne générale.
Phosphore.....	1,51 ± 0,16	1,57 ± 0,10	1,54 ± 0,13
Calcium.....	2,04 ± 0,23	2,23 ± 0,13	2,13 ± 0,21
Potassium.....	1,00 ± 0,04	1,00 ± 0,06	1,00 ± 0,04
Sodium.....	0,35 ± 0,04	0,34 ± 0,02	0,34 ± 0,03
Magnésium.....	0,20 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,20 ± 0,02

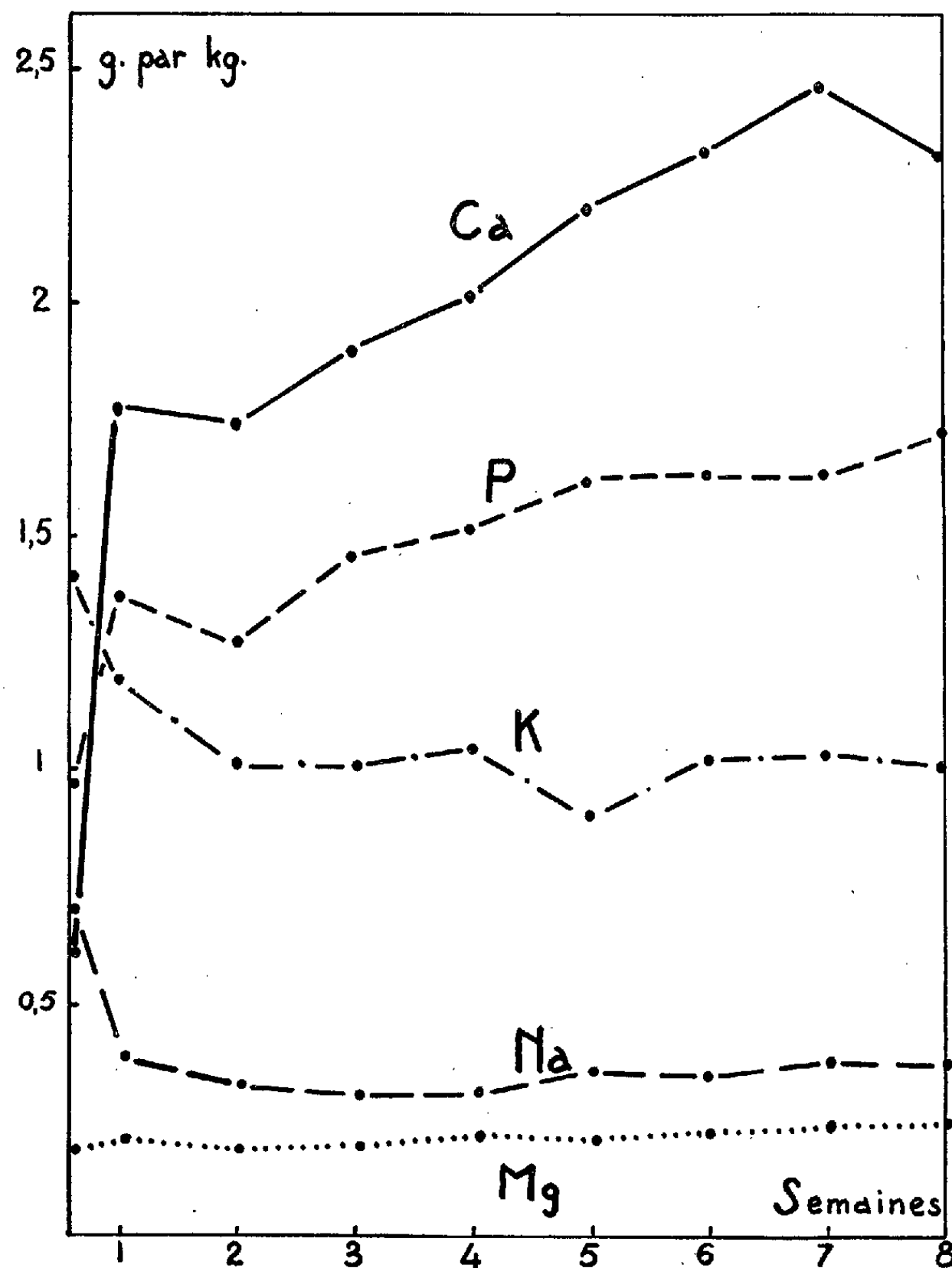
Nous avons étudié les variations des teneurs en phosphore, calcium, potassium, sodium, magnésium dans le lait de 10 truies Yorkshire Large-White, en analysant un échantillon de lait hebdomadaire par truie durant huit semaines de lactation. Afin de donner un caractère plus général à cette étude, les dix truies étaient réparties en deux groupes A et B recevant chacun un régime alimentaire différent : les truies du groupe A recevaient 5 kg par jour d'un mélange concentré (céréales, tourteaux, farines animales), celles du groupe B environ 8 kg de betteraves fourragères (variété scandinave Hunsballe à 18 % de matière sèche) et 3 kg d'aliment concentré complémentaire (tourteaux, farines animales, céréales).

Les prélèvements étaient effectués au moyen de la traite mécanique ⁽⁶⁾ après injection intraveineuse de 2 ou 4 uI d'ocytocine; pour certaines truies, des échantillons de colostrum ont pu être recueillis.

Le phosphore a été dosé à l'aide d'une méthode colorimétrique au vanadate, et le calcium, le sodium, le potassium et le magnésium par spectrophotométrie de flamme (photomètre à flamme « Eppendorf »).

Le tableau I rapporte les teneurs moyennes en éléments minéraux observées pour le lait de chacun des deux groupes de truies, ainsi que pour le lait de l'ensemble des 10 truies (70 échantillons), pour toute la durée de la lactation à partir du 4^e jour après la parturition.

Les valeurs moyennes pour le calcium et le phosphore sont, dans l'ensemble, comparables aux résultats fournis par d'autres auteurs ⁽²⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾ : le lait de truie est riche en calcium et phosphore, et sa composition se rapproche de celle du lait de brebis ⁽¹⁾. Comme ce dernier, et contrairement au lait de vache, il est plus pauvre en potassium qu'en calcium et phosphore.



Malgré les deux types d'alimentation quelque peu différents, les teneurs moyennes en éléments minéraux du lait des deux groupes de truies ne sont pas significativement différentes.

En revanche, les variations en fonction du stade de lactation sont importantes par rapport à celles qu'on observe chez les autres espèces.

Le graphique suivant et le tableau II rapportent les variations hebdomadaires de la composition minérale moyenne du lait pour l'ensemble des dix truies de l'expérience.

Ainsi, contrairement à ce qu'on observe dans les laits de vache et de brebis, le lait de truie s'enrichit considérablement en calcium et phosphore

au cours de la lactation, tandis que les teneurs en potassium, sodium et magnésium varient peu.

De plus, comme l'avait déjà montré Perrin ^(*), l'évolution des teneurs en phosphore et calcium est particulièrement rapide au cours des premiers jours de la lactation. Le colostrum de truie est plus pauvre en calcium et phosphore que le lait normal, les teneurs passant respectivement de 0,6 et 1 ‰ à la parturition, à 1,8 et 1,4 ‰ au 3^e jour de lactation. Le rapport calcium/phosphore, inférieur à 1 dans le colostrum, s'accroît progressivement au cours de la lactation. En revanche, le lait normal est plus pauvre en potassium et sodium que le colostrum.

TABLEAU II.

	Colos- trum.	Semaine							
		1 ^e .	2 ^e .	3 ^e .	4 ^e .	5 ^e .	6 ^e .	7 ^e .	8 ^e .
Phosphore	0,98	1,39	1,28	1,46	1,54	1,62	1,63	1,63	1,72
Calcium.....	0,60	1,79	1,75	1,90	2,02	2,20	2,32	2,46	2,31
Potassium.....	1,42	1,20	1,02	1,01	0,05	0,90	1,02	1,03	1,00
Sodium.....	0,71	0,39	0,33	0,31	0,31	0,35	0,34	0,37	0,36
Magnésium.....	0,19	0,21	0,18	0,19	0,21	0,20	0,21	0,23	0,23

Cette originalité de la composition du lait de truie est vraisemblablement liée à une activité sécrétoire particulière de la glande mammaire de la truie.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

⁽¹⁾ R. BOCCARD, R. DENAMUR, G. GUNTZ et P. ROMBAUTS, *Variations de la composition du lait de brebis au cours de la lactation* (Comm. au IV^e Congrès Intern. de Nutrition, 1957).

⁽²⁾ S. BERGE et T. INDREBØ, *Milk production by sows* (Norges Landbrukshøgskole, 1953).

⁽³⁾ R. BRAUDE, M. E. COATES, K. M. HENRY, S. K. KON, S. L. ROWLAND, S. Y. THOMPSON et D. M. WALKER, *Brit. J. Nutrit.*, 1, 1947, p. 64.

⁽⁴⁾ E. H. HUGHES et H. G. HART, *J. Nutrit.*, 9, 1935, p. 311.

⁽⁵⁾ D. R. PERRIN, *J. Dairy Res.*, 22, n° 1, 1955, p. 103.

⁽⁶⁾ E. SALMON-LEGAGNEUR, *Ann. Zootechnie*, 8, 1959, p. 2.

(Institut National de la Recherche Agronomique C.N.R.Z.,
Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nouvelles recherches sur la répartition du lithium chez les Phanérogames*. Note (*) de M. DIDIER BERTRAND, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'analyse de nouveaux échantillons permet de confirmer et d'étendre notablement les résultats antérieurs. La teneur moyenne des Dycotylédones est de 1,33 mg/kg sec et celle des Monocotylédones de 0,85 mg. Il y a de fortes variations suivant les espèces.

Une étude antérieure portant sur 550 échantillons végétaux appartenant à 68 familles ⁽¹⁾ avait permis de se faire une assez bonne idée de la teneur en lithium des phanérogames français. Mais un certain nombre de points restaient dans l'ombre. En particulier, dans chaque famille, les nombres étaient assez dispersés et seuls ceux qui étaient très élevés avaient été provisoirement exclus. En utilisant de nombreux échantillons nouveaux, récoltés pour les recherches sur le rubidium chez les végétaux ⁽²⁾, il a été possible de préciser un peu mieux nos connaissances. En particulier, l'étude systématique des influences écologiques (dont les résultats seront exposés ultérieurement) a permis de retenir 652 échantillons de phanérogames récoltés à la période de la floraison, appartenant à 79 familles et dont le pourcentage dans chaque famille est assez proche de celui de ces végétaux dans la nature. Tous ces échantillons correspondent à des plantes de plaine, ayant poussé dans des terrains n'ayant pas une teneur exceptionnelle en lithium ⁽³⁾. Ont ainsi été exclus de cette liste les végétaux en provenance de la Limagne, dont la terre est très riche en lithium ⁽⁴⁾ (et qui ont tous une teneur en cet élément très supérieure à la moyenne des autres plantes de familles correspondantes et récoltées ailleurs), ceux récoltés en montagne, en terrain humide (sauf pour les végétaux normalement aquatiques) et en bord de mer. La technique de dosage suivie, mi-chimique mi-spectrographique est toujours celle des Publications antérieures ⁽⁵⁾.

Dans ces conditions, les teneurs en lithium des échantillons de chaque famille sont, bien que de provenances très diverses, assez homogènes et varient peu autour de la moyenne. Il faut excepter le cas du mourron des oiseaux (*Stellaria media*) tout à fait remarquable (48,0 et 50,0 mg/kg sec pour deux échantillons d'origines très différentes) et qui n'a pas été compris dans le tableau ci-joint.

Les moyennes trouvées : 1,33 mg/kg sec pour les dicotylédones et 0,85 pour les monocotylédones, confirment les résultats antérieurs. De même les familles riches ou pauvres en lithium le restent. Mais les moyennes sont un peu modifiées. Aux familles à teneur très au-dessus de la moyenne, il faut ajouter les Renonculacées, les Violariées, les Scrofulariées; aux familles dont la teneur en lithium est très en dessous de la moyenne il faut

Familles.	Nombre d'exemplaires.	Lithium (mg/kg sec) moyennes.	Familles.	Nombre d'exemplaires.	Lithium (mg/kg sec) moyennes.
<i>Dicotylédones :</i>			Borraginées.....	16	1,85
Renonculacées...	26	2,44	Solanées.....	13	2,12
Nymphéacées....	5	1,45	Scrofulariées....	23	1,65
Crucifères.....	44	1,70	Labiées.....	48	1,08
Violariées.....	4	2,58	Plantaginées....	10	0,60
Caryophyllées...	23	1,75	Salsolacées.....	14	1,92
Malvacées.....	5	0,53	Polygonées.....	17	0,95
Géraniacées....	5	0,52	Euphorbiacées...	6	0,79
Hypéricinées....	5	1,21	Aures familles...	77	1,70
Papilionacées...	48	0,81	<i>Monocotylédones :</i>		
Rosacées.....	23	0,70	Liliacées.....	10	0,81
Onograriées.....	8	0,96	Asparaginées....	6	0,96
Crassulacées....	5	0,92	Orchidées.....	6	1,04
Ombellifères....	25	0,86	Joncées.....	9	0,89
Rubiacees.....	12	0,98	Cypéracées.....	5	0,40
Composées.....	77	1,33	Graminées.....	52	0,75
Éricinées.....	5	0,22	Autres familles...	16	1,19

ajouter les Malvacées, les Géraniacées, les Éricinées, les Polygonées et les Euphorbiacées, pour les Dicotylédones. Toutes les familles de Monocotylédones étudiées ont une teneur moyenne très inférieure à la moyenne des Dicotylédones. Il est donc incontestable que ces teneurs en lithium sont en relation avec la physiologie et que ce métal joue très vraisemblablement un rôle dans les processus biologiques, au moins chez les végétaux.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2102.

(2) G. BERTRAND et D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 343.

(3) C'est l'étude comparative des teneurs d'échantillons divers d'une même plante qui, dans les cas douteux, a permis ce choix.

(4) TRUCHOT, *Comptes rendus*, 78, 1874, p. 1022, et D. BERTRAND, *ibid.*, 224, 1947, p. 952.

(5) G. BERTRAND et D. BERTRAND, *Mikrochem.*, 36-37, 1951, p. 1004.

(Laboratoire de Chimie Biologique, Institut Pasteur.)

PHARMACOLOGIE. — *Caractéristiques pharmacologiques des fibres musculaires striées « lentes » et « rapides » du muscle latéral du Poisson-chat (Ameiurus nebulosus).* Note de M. **ANDRÉ BARETS** et M^{me} **MONIQUE PÉCOT-DECHAVASSINE**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action de substances dépolarisantes (KCl, ACh, BuCh) a été étudiée sur les portions superficielle et profonde du muscle latéral du Poisson-chat. Les résultats obtenus justifient la distinction en fibres « lentes » et « rapides » proposée antérieurement, comparable à celle qui a été établie chez la Grenouille.

Les recherches pharmacologiques ont été les premières à révéler l'existence chez la Grenouille de deux systèmes moteurs « lent » et « rapide » ⁽¹⁾. Par la suite, les différences observées dans le calibre des fibres nerveuses et les caractéristiques électrophysiologiques des fibres musculaires ont apporté des arguments décisifs en faveur de cette distinction.

On sait que, placées au contact de solutions dépolarisantes (ACh, KCl), les fibres musculaires « lentes » de la Grenouille (fibres « toniques » des auteurs allemands) ⁽²⁾ présentent un raccourcissement ou une tension durable (plus de 30 mn sans diminution notable), alors que les fibres « rapides » (fibres « non toniques » ou « tétaniques »), retrouvent leur état initial en moins de 4 mn ⁽³⁾.

Nous avons tenté, dans ce travail, de confirmer par des essais pharmacologiques sur le muscle latéral du Poisson-chat, les conclusions morphologiques et électrophysiologiques qui permettent de considérer comme très probable l'existence, dans le muscle latéral de certains poissons téléostéens, de deux systèmes moteurs comparables à ceux de la Grenouille : le muscle latéral superficiel serait constitué de fibres lentes et le muscle latéral profond de fibres rapides ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾.

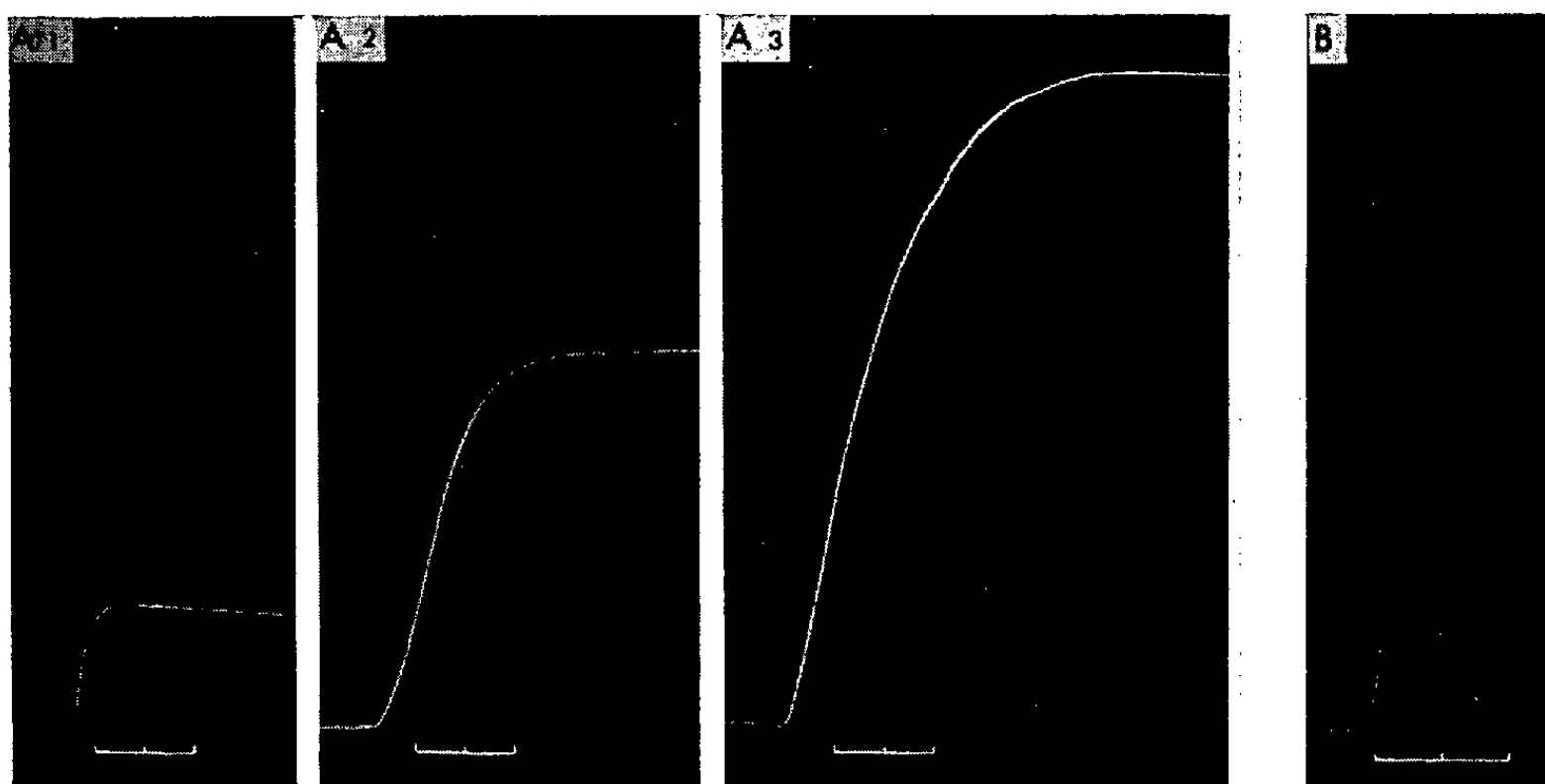
Le muscle latéral du Poisson-chat, sur lequel la plupart des résultats mentionnés plus haut ont été obtenus, était découpé en tranches longitudinales, soit au niveau de la ligne latérale où le muscle superficiel est largement prédominant, soit à un niveau plus dorsal ou plus ventral où le muscle latéral profond constitue la presque totalité du prélèvement. Les portions de muscle ainsi obtenues étaient immergées dans le liquide physiologique préconisé pour les téléostéens d'eau douce ⁽⁶⁾. Deux types de substances dépolarisantes étaient utilisés : le KCl, d'une part, dont l'action dépolarisante s'exerce sur toute la surface des fibres musculaires et les deux esters de la choline, acétylcholine (ACh) et butyrylcholine (BuCh), d'autre part, dont l'action est localisée aux plaques motrices ⁽⁷⁾. Les enregistrements concernaient exclusivement l'activité du muscle dans des conditions isotoniques.

Les deux portions de muscle latéral se différencient par les concentrations actives des trois substances dépolarisantes et par la nature des contractions pour des concentrations optimales de ces mêmes substances.

La réponse liminaire de la portion superficielle du muscle latéral a été obtenue pour une concentration d'environ 0,05 % de KCl. L'amplitude

de la contraction croît ensuite rapidement lorsque la concentration augmente. Pour le muscle profond, une contraction franche est obtenue pour une concentration de 1 %; des doses immédiatement supérieures ou inférieures ne donnent pas de réponse, ou des réponses très irrégulières.

La figure (A₃ et B) montre que des concentrations optimales de KCl pour les deux préparations de muscle donnent des réponses nettement différentes. Le muscle latéral superficiel (A₃) présente une contraction durable ne rétrocedant qu'après lavage avec la solution physiologique, tandis que le muscle latéral profond, maintenu au contact de la substance active, est complètement relâché en moins de 3 mn. Ce comportement est tout à fait semblable à celui des fibres musculaires des systèmes « lent » et « rapide » de la Grenouille.



A, muscle latéral superficiel; A₁, ACh $2 \cdot 10^{-5}$; A₂, BuCh $2 \cdot 10^{-5}$; A₃, ClK 0,15 %; B, muscle latéral profond; KCl 1 %. Échelle des temps, 2 mn.

Comme pour le KCl, le muscle latéral superficiel est plus sensible aux deux esters de la choline que le muscle latéral profond. Les concentrations actives seuils d'ACh et de BuCh sont respectivement de $2 \cdot 10^{-6}$ et $1 \cdot 10^{-6}$ pour la portion superficielle, $2 \cdot 10^{-4}$ et $1 \cdot 10^{-5}$ pour la portion profonde. La BuCh est toujours plus active que l'ACh.

Dans quelques cas, les réponses aux esters de la choline sont semblables à celles obtenues avec le KCl — contraction durable du muscle latéral superficiel, relâchement rapide du muscle latéral profond (*fig.* A₁, A₂) — mais souvent, elles sont moins typiques. A une période de contraction rapide succède alors un relâchement qui reste partiel et conduit à un plateau durable. Ce phénomène est surtout observé avec l'ACh.

On sait que le muscle latéral superficiel est riche en cholinestérase de type AChE, pauvre en cholinestérase de type XChE (⁸). Dans le cas du muscle latéral superficiel, le comportement mixte, observé le plus souvent

avec l'ACh, peut être attribué, en partie tout au moins, à l'hydrolyse des esters de la choline, de l'ACh surtout, par ces enzymes. La réponse plus soutenue de ce muscle aux esters de la choline après traitement par la Néostigmine apporte un argument en faveur de cette hypothèse.

En résumé, les résultats de ce travail confirment dans l'ensemble les observations morphologiques et électrophysiologiques déjà obtenues, mais plusieurs des caractéristiques observées appellent un complément d'information.

(¹) O. RIESSER, *Arch. Exp. Path. Pharmacol.*, 91, 1921, p. 342-365.

(²) P. KRUGER, *Leipzig Akad. Verlag.*, 1952.

(³) S. W. KUFFLER et E. M. VAUGHAN WILLIAMS, *J. Physiol.*, 121, 1953, p. 318-340.

(⁴) A. BARETS, *Arch. Anat. Micr.*, 41, 1952, p. 305-331.

(⁵) A. BARETS et S. LE TOUZE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1230-1233.

(⁶) J. Z. YOUNG, *Publ. St. Zool. Napoli*, 12, 1933, p. 425-431.

(⁷) S. W. KUFFLER, *J. Neurophysiol.*, 6, 1943, p. 99-110.

(⁸) M. PÉCOT-DECHAVASSINE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2489-2491.

(Laboratoire de Pharmacologie de l'Institut Pasteur.)

PHARMACODYNAMIE. — *Un ammonium quaternaire à action excito-ganglionnaire sympathique prédominante.* Note de MM. **RENÉ HAZARD**, **JACQUES ROBERT BOISSIER**, **CHARLES MALEN** et M^{me} **ANNICK RENIER-CORNEC**, présentée par M. Léon Binet.

Le bromométhyl de l'ester phénylglycolique du diméthylamino éthanol exerce au niveau des organes à innervation autonome une action essentielle : l'excitation des ganglions sympathiques. L'effet excitant sur les ganglions parasympathiques est faible, comme l'effet inhibiteur ganglionnaire général.

Il ne semble pas que soit encore connu un ammonium quaternaire qui provoque l'excitation sans inhibition secondaire des ganglions du système nerveux autonome et moins encore un excito-ganglionnaire exclusivement sympathique.

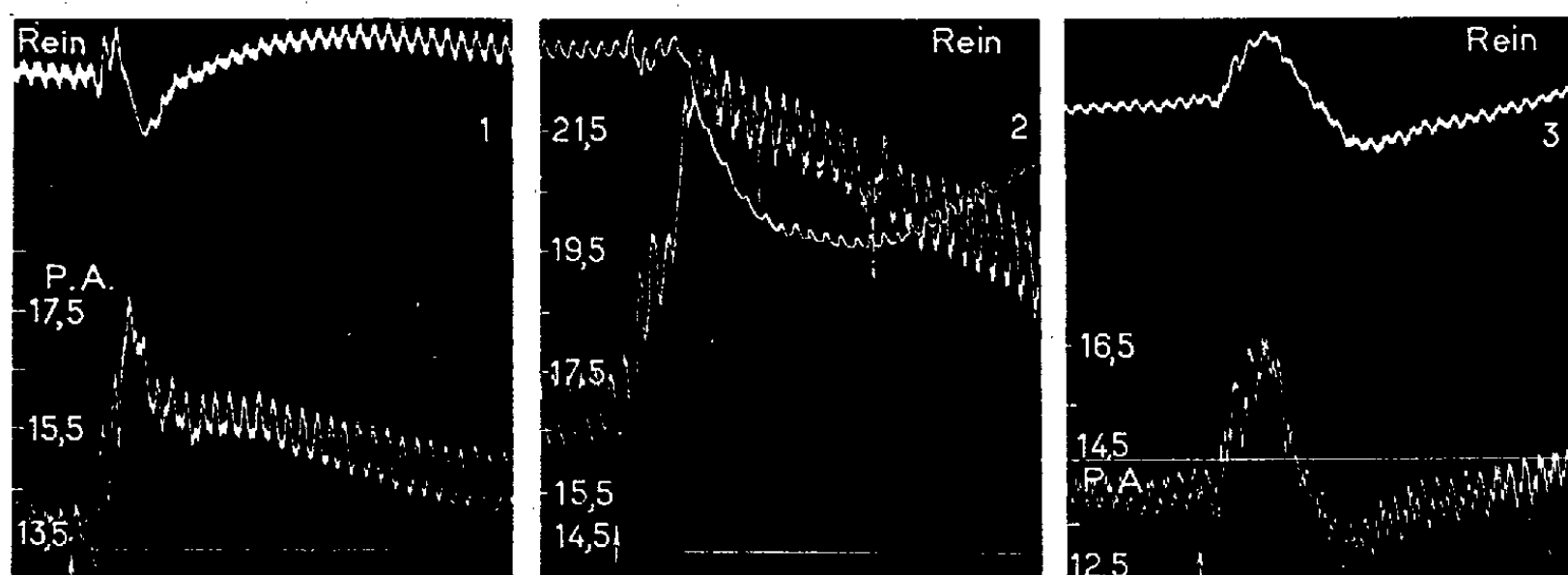


Fig. 1. — Hypertension par le B. P. D. M. exagérée par la cocaïne, inversée par l'yohimbine.
Chien mâle, 7 kg. Chloralosé. Respiration artificielle.

Tracé oncographique du rein (tracé supérieur) et de la pression carotidienne.

En 1, 2 et 3 : injection intraveineuse de B. P. D. M. (*d* — *l*) 0,001 g/kg.

Entre 1 et 2 : cocaïne (chlorhydrate) 0,001 g/kg.

Entre 2 et 3 : yohimbine (chlorhydrate) 0,002 g/kg.

Le bromométhylate de l'ester phénylglycolique du diméthylamino-éthanol correspond presque, mais non complètement, à cette définition.

La préparation de ce corps, que nous désignerons par les lettres B.P.D.M., et ses propriétés générales seront exposées par ailleurs. Il ne sera ici question que de ses effets sur quelques organes à innervation autonome.

Les isomères *d*(—), *d* — *l* et *l*(+) ne présentent entre eux, dans leurs actions physiologiques, que des différences quantitatives. La forme *d*(—) étant la plus active a été le plus généralement utilisée dans nos recherches.

Chez le Chien chloralosé le B. P. D. M. injecté par la voie intraveineuse produit même à la dose de 0,001 g/kg, sans hypotension préalable, une

hypertension marquée, avec bradycardie vagale réflexe et vasoconstriction rénale (*fig. 1* en 1).

Cette hypertension est renforcée par la cocaïne (*fig. 1* en 2); diminuée ou inversée par l'yohimbine (*fig. 1* en 3); très diminuée en intensité et en durée par la surrénalectomie double; diminuée, supprimée ou inversée par la spartéine; diminuée ou supprimée par la procaine. Il s'agit donc d'une action sympathomimétique, adrénalinogène par excitation ganglionnaire.

Le B. P. D. M. a tendance à diminuer l'action hypertensive de l'adrénaline et l'action hypotensive de l'acétylcholine.

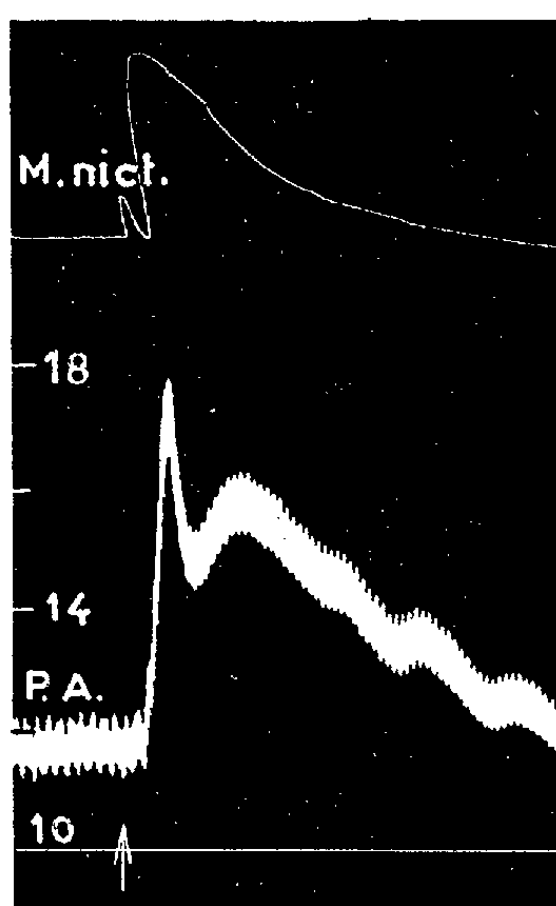


Fig. 2. — Action du B. P. D. M. d(—) sur la membrane nictitante (M. nict.)
 Chat, 2,800 kg. Chloralosé. Respiration artificielle et pression carotidienne.
 En ↑ injection intraveineuse de 0,001 g/kg de B. P. D. M.

Chez le *Lapin* uréthannisé, le B. P. D. M. donne successivement : faible hypotension passagère, puis forte hypertension que la spartéine diminue ou inverse.

Chez le *Chat* chloralosé : hypertension nette (*fig. 2*) quelquefois précédée d'une très faible hypotension.

L'existence d'une action excitante exercée sur les ganglions sympathiques qui apparaît évidente sur la pression, est visible aussi sur l'intestin *in situ* de Chien; elle est manifeste sur la membrane nictitante du Chat (*fig. 2*).

L'action excito-ganglionnaire parasympathique est discrète mais, nous semble-t-il, réelle sinon sur la pression du Chien, au moins sur la pression

du Lapin l'hypotension primitive étant supprimée par l'atropine; et sur l'intestin *in situ* du Chien, l'excitation précédant la chute du tonus.

Il n'est guère de preuve d'une action inhibitrice secondaire ganglionnaire : sur la pression du Chien, le B. P. D. M. renouvelle bien ses effets et ne fait que diminuer très légèrement ceux de la nitotine; sans action sur l'intestin isolé du Rat, il diminue très faiblement sur l'intestin isolé de Cobaye l'action excitante de la nicotine; sur la membrane nictitante du Chat, c'est seulement à dose très élevée qu'on observe une égale diminution de la réactivité de la fibre pré- et de la fibre post-ganglionnaire qui n'est sans doute pas spécifique.

(Faculté de Médecine de Paris, Laboratoire de Pharmacologie.)

VIROLOGIE. — *Remarques sur l'influence de la température sur la multiplication du virus de la Mosaïque du Tabac en cultures de tissus.* Note de M^{lle} GENEVIÈVE LEBEURIER, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des cultures virosées de tissus de Tabac disposées à 37° pendant un temps plus ou moins long contiennent beaucoup moins de virus que les contrôles laissés à 21°. Une exposition de 4 jours à 37° suffit pour déclencher le mécanisme inhibiteur qui atteint d'emblée sa valeur maximale.

La température de 37° a une action inhibitrice sur la multiplication du virus de la Mosaïque du Tabac (V. M. T.) dans des disques de feuilles de Tabacs (¹). Partant de cette observation, nous avons repris le problème en utilisant des cultures de tissus de Tabacs virosés, matériel dans lequel la multiplication du virus se déroule d'une façon particulière (²), (³).

Conditions expérimentales. — Des cultures virosées de tissus accoutumés de Tabac sont utilisées. Elles se développent sur milieu gélosé à base de liquide de Knop au demi additionné d'aneurine à 10⁻⁶ et de saccharose à 3,5 %. 10 % de lait de coco ont été systématiquement ajoutés aux milieux de culture afin d'obtenir, à 37°, une croissance plus sensible des colonies de tissus. La température de 37° est appliquée en thermopériodes courtes et longues, la durée des thermopériodes courtes varie de 3 à 6 jours, celle des thermopériodes longues de 15 à 30 jours. Elles sont appliquées 24 h après le repiquage, soit au début, soit à la fin de la phase active de la croissance des cultures. Les témoins sont constitués par des cultures laissées à 21° pendant toute la durée de l'expérience.

Le tableau I donne les résultats d'expériences où les cultures ont subi une thermopériode de 29 jours à 37°. Après un mois, les colonies traitées et témoins sont prélevées et pesées, les dosages de l'azote protéique (N. P.), des acides nucléiques (A. D. N. et A. R. N.) et du V. M. T. sont effectués suivant les techniques décrites dans la précédente Note (¹).

TABLEAU I.

Action de différentes températures sur la croissance, les constituants biochimiques cellulaires et le V. M. T. de cultures de tissus accoutumés de Tabac virosé (pour une colonie).

Conditions expérimentales.	Poids frais (en g).	N. P. (en mg).	A. D. N. (en µg).	A. R. N. (en µg)	V. M. T. (en µg).
Cultures exposées à 21°. Témoins.	1,900	1,33	300	187	200
Cultures exposées à 37°. Traitées..	1,330	0,94	242	148	108
Traitées Témoins (%)	—30	—30	— 20	— 21	— 46

On observe :

— Une chute sensible du poids frais : cette chute est due non seulement à la diminution de la teneur en eau, mais à une amylogénèse moins active.

En effet, des colorations au Lugol faites sur des coupes provenant de cultures traitées et témoins montrent que les amyloplastes des cellules soumises à 37° sont beaucoup plus petits que ceux des cellules témoins;

— Une diminution de la teneur en N.P. et en acide ribonucléique (A.R.N.) et désoxyribonucléique (A. D. N.). La teneur des colonies en N. P., A.R.N. et A. D. N. exprimée en fonction du poids frais et en fonction de l'N. P. pour les A. R. N. et A. D. N. montre que la température induit un ralentissement dans les mécanismes présidant à la synthèse de ces différents constituants;

— Une inhibition très nette de la multiplication du virus. La teneur en V. M. T. par gramme de poids frais ou par milligramme d'N. P. est beaucoup plus faible pour les colonies croissant à 37°.

Dans un deuxième type d'expériences nous avons essayé de savoir si l'inhibition de la multiplication du V. M. T. était fonction de la durée de la thermopériode et à quel moment éventuellement le processus se déclenchait. Des essais préliminaires nous ont montré que des thermopériodes relativement courtes comprises entre 3 et 4 jours étaient intéressantes. Au-delà de 4 jours, les faits restent les mêmes. Nous avons alors repris le problème en effectuant les dosages habituels. Les cultures sont exposées à 37° les unes durant 3 jours, d'autres durant 4 jours. Les lots sont ensuite disposés à 21° avec le lot témoin. Les prélèvements sont effectués 30 jours après le repiquage.

TABLEAU II.

Action de différentes températures sur l'évolution des constituants biochimiques cellulaires et du V. M. T. de cultures de tissus accoutumés de Tabac virosé (pour une colonie).

Conditions expérimentales.	Poids frais (en g.).	N. P. (en mg.).	A. D. N. (en µg.).	A. R. N. (en µg.).	V. M. T. (en µg.).
Cultures exposées 30 jours à 21°.					
Témoins.....	1,815	1,60	255	218	230
Cultures exposées 3 jours à 37° et 26 jours à 21°. Traitées.....	1,350	1,09	191	224	200
$\frac{\text{Traitées}}{\text{Témoins}}$ (%).....	-25,5	-32	- 25	+ 3	- 13
Cultures exposées 4 jours à 37° et 26 jours à 21°. Traitées.....	1,270	1,08	148	185	112
$\frac{\text{Traitées}}{\text{Témoins}}$ (%).....	-30	-32,5	- 41	- 15	- 51

Les résultats consignés dans le tableau II montrent que :

— La chute du poids frais et la diminution de la teneur en N. P. sont du même ordre pour les thermopériodes de 3 ou 4 jours à 37°. Elles sont pratiquement identiques à celles observées plus haut;

— Après une thermopériode de 3 jours, le ralentissement de la synthèse des A. D. N. est semblable à celui mis en évidence pour les thermopériodes

longues. Par contre, la quantité d'A. R. N. des cultures traitées est la même que celle des témoins;

— La multiplication du virus est inhibée, mais très légèrement;

— Après une thermopériode de 4 jours la teneur en A. D. N. est fortement diminuée, alors que la synthèse des A. R. N. est peu affectée;

— Quant à la multiplication du V. M. T., elle est considérablement inhibée. Le déclenchement du mécanisme inhibiteur semble brutal et se situer entre le 3^e et le 4^e jour d'exposition à 37°.

En conclusion : l'action de la température sur les cultures de tissus de Tabacs virosés affecte un grand nombre de facteurs caractérisant la croissance des cultures et la multiplication du virus qu'elles contiennent.

Parmi ces actions multiples, nous retiendrons surtout :

1° L'action variée qu'exerce la température sur un certain nombre de systèmes enzymatiques des cultures. Ainsi l'amylogénèse est fortement inhibée, la synthèse des A. D. N. est beaucoup plus fortement perturbée que celle des A. R. N. Il est à remarquer que ce genre d'action se manifeste très rapidement et est particulièrement net dans la phase active de la croissance des cultures : des expériences qui ont consisté à disposer des cultures de tissus pendant des temps plus ou moins longs à 37° à la fin de la phase active de la croissance n'ont permis de mettre en évidence aucune différence significative entre traités et témoins.

2° Le fait le plus remarquable reste cependant l'inhibition de la multiplication du V. M. T. Le déclenchement brutal du processus inhibiteur suggère plusieurs types d'explications dont l'un des plus intéressants est la possibilité de l'acquisition de caractères biologiques nouveaux par la souche de virus utilisée : il n'est pas impossible que ce phénomène soit apparenté à ceux mis en évidence par Hitchborn ⁽¹⁾ et Lwoff ⁽²⁾ dans des conditions sensiblement différentes sur les virus de la Mosaïque du Concombre et de la Poliomyélite. Des expériences en cours nous permettront de savoir si nous avons affaire à une mutation et d'en préciser éventuellement les caractères.

(1) G. LEBEURIER, *Comptes rendus* 249, 1959, p. 579.

(2) L. HIRTH et G. SEGRETAIN, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 523.

(3) L. HIRTH, *Thèse*, 1958 (sous presse).

(4) J. H. HITCHBORN, *Ann. Appl. Biol.*, 44, 1956, p. 590.

(5) A. LWOFF et M. LWOFF, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 190.

(Service de Physiologie végétale et Mycologie de l'Institut Pasteur.)

SÉROLOGIE. — *Existence de principes neutralisant quelques virus dans les sérums de vertébrés inférieurs.* Note (*) de MM. JEAN VERGE et LOUIS PLACIDI, transmise par M. Gaston Ramon.

Les sérums de couleuvres et de tortues possèdent des propriétés susceptibles d'inhiber la virulence des virus de la Peste aviaire (Newcastle), de la Rage et du Myxome infectieux du Lapin (Sanarelli), avec lesquels ils ont été mis en contact. Ces principes, non spécifiques et irréguliers, ne sauraient être assimilés à des « anti-corps » au sens classique du terme.

Nous avons recherché, par les épreuves de neutralisation, comment se comportent, vis-à-vis de ces trois virus, les sérums de divers vertébrés inférieurs : 22 sérums de couleuvres (*Natrix natrix*, *Natrix viperina* et *Malpolon mouspessulana*) et 25 sérums de tortues (*Testudo græca* et *Clemmys leprosa*).

Les prélèvements ont été effectués à diverses périodes de l'année ⁽¹⁾, les plus nombreux au printemps et au début de l'été. Les sérums, obtenus par section de la tête, ont été conservés au froid sans antiseptique et examinés dans un délai de 24 h. Les dilutions de sérums ont été pratiquées selon la technique habituelle et mises en contact avec une quantité égale, constante de virus (200 DL 50) de façon que la dilution finale de celui-ci représente 100 DL 50 (cependant pour le virus de Sanarelli nous n'avons pu respecter cette précision). Le mélange, laissé 18 h au froid (+ 2°), a été ensuite inoculé : pour le virus de Newcastle à des séries d'œufs de poule embryonnés de 10 à 11 jours; pour le virus rabique à des séries de cobayes; pour le virus de Sanarelli dans le testicule de lapin.

En outre, il a été vérifié, par des inoculations pratiquées dans des conditions identiques, qu'aux mêmes dilutions, un sérum de mammifère (âne) ne renfermait aucun principe neutralisant.

Nos résultats se résument aux faits suivants :

1° Il n'y a pas de différences notables, dans le comportement vis-à-vis des trois virus, des sérums de couleuvres et de tortues. Il n'y en a pas non plus entre les sérums des trois espèces de couleuvres, ni entre ceux des deux espèces de tortues.

2° Il n'y a pas de rapport apparent entre les titres neutralisants des sérums vis-à-vis de deux ou des trois virus.

3° Pour les sérums de couleuvres, sur 22 échantillons examinés à diverses périodes, 7 se sont montrés indifférents; 7 sont neutralisants à des taux variables pour les trois virus, 2 pour le virus de Newcastle et le virus rabique seulement; 1 pour le virus rabique et le virus de Sanarelli; 3 pour le virus rabique seul; 2 pour le virus de Newcastle seul.

4° Sur 27 sérums de tortues soumis à l'épreuve, 9 se sont montrés dépourvus de tout pouvoir neutralisant; 3 étaient actifs pour les trois

virus en même temps; 5 pour les virus de Newcastle et de Sanarelli; 3 pour le virus rabique et celui de Sanarelli; 2 neutralisaient le virus de Newcastle seul, tandis qu'un autre n'agissait que sur le virus rabique et un dernier se comportait de même vis-à-vis du virus de Sanarelli seulement.

En résumé, le virus de Newcastle est plus ou moins neutralisé par 11 sérums de couleuvres sur 22 et 13 sérums de tortues sur 27; le virus rabique par 13 sérums de couleuvres et 10 sérums de tortues; celui de Sanarelli par 8 sérums de couleuvres et 12 sérums de tortues.

Les sérums, dont le pouvoir neutralisant s'est montré le plus marqué, ont été inoculés préventivement au lapin ou à la poule, et les sujets ont été éprouvés 24, 36, 48 et 72 h après par le virus correspondant. Aucune protection véritable, même avec des doses élevées (2-3 ml) n'a été constatée; les animaux inoculés ont toujours succombé sans que, le plus souvent, une différence notable ait pu être constatée dans leur comportement par rapport aux témoins.

Il existe donc, dans les sérums de vertébrés inférieurs, des principes naturels, neutralisant certains virus. Ce pouvoir inhibiteur de la virulence est irrégulier. Il apparaît comme une propriété de l'individu, non de l'espèce, et en rapport peut-être avec son état général temporaire, passager, influencé lui-même par les « facteurs externes ».

Ces propriétés ne sont pas spécifiques d'un virus; elles peuvent se manifester pour plusieurs virus en même temps et pour des virus éloignés par leur tropisme essentiel.

Cependant, les taux de neutralisation de ces sérums normaux — s'ils sont comparables, dans certains cas, à ceux qu'on trouve chez les sujets vaccinés ou guéris — n'atteignent jamais ceux qu'on trouve dans les sérums hyperimmuns.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(¹) Il est évidemment impossible d'étudier l'évolution, naturelle ou provoquée, de ces principes neutralisants chez le même individu, la bête étant sacrifiée par section de la tête pour le prélèvement du sang. On a dû se baser sur les résultats observés sur des sujets capturés en même temps et conservés dans les mêmes conditions, assez longtemps. Cette conservation, banale pour les tortues, est moins facile pour les serpents, les lézards et même les batraciens.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Agglutination bactérienne provoquée par des polypeptides basiques d'origine tissulaire*. Note (*) de M^{me} MONIQUE PELLETIER, M^{lle} MICHELLE HÉNON et M. ALBERT DELAUNAY, transmise par M. Gaston Ramon.

Un travail antérieur ⁽¹⁾ nous avait appris que certains polypeptides basiques, une fois dissous dans l'eau, ont le pouvoir d'agglutiner, *in vitro*, des noyaux isolés d'hématies de poulet. L'explication que nous avions donnée du phénomène mettait en cause une fixation des polypeptides basiques sur les acides nucléiques des noyaux. Mais nul n'ignore que les bactéries ont en commun avec les noyaux une très forte teneur en nucléoprotéines. Les bactéries subiraient-elles aussi, au contact des polypeptides, une agglutination ? Les expériences ici rapportées avaient pour but de répondre à cette question.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — 1. *Polypeptides*. — Au total, treize échantillons ont été examinés. Quatre d'entre eux, surtout, nous ont donné d'excellents résultats. Le premier (P_{IV}) avait été extrait du thymus de veau par une technique due à R. J. Dubos et J. G. Hirsch ⁽²⁾. Les trois autres (P_I, P_{II}, P_{III}) avaient été préparés selon des méthodes personnelles que nous avons décrites ailleurs ⁽¹⁾. Dans cette brève Note, nous ne parlerons que de ces quatre échantillons, l'étude des autres devant être publiée, plus tard, dans un Mémoire détaillé ⁽³⁾.

P_I, P_{II}, P_{III}, P_{IV}, après obtention, étaient conservés à la glacière sous forme pulvérulente, cet état ayant été produit par une simple dessiccation sous vide ou encore par lyophilisation. Il s'agissait de poudres fines, blanches ou blanc grisâtre. Les unes et les autres étaient aisément solubles dans l'eau physiologique. Différentes réactions chimiques (Biuret, Hopkins, Millon, Sakaguchi, Bial, Fehling, Molisch, Ehrlich, etc.), appliquées sur les solutions correspondantes, nous ont permis de conclure que les corps dissous avaient, tous quatre, les caractéristiques de *polypeptides* sans copule glucidique. Par ailleurs, leur solubilité particulièrement grande en milieu acide, leur affinité pour des substances acides, comme l'héparine, l'acide chondroïtine-sulfurique, etc. autorisaient à préciser : *polypeptides basiques*.

2. *Germes*. — Ont été étudiés, au total, dix germes : les uns Gram⁺ : un staphylocoque pathogène et un staphylocoque non pathogène, le *Micrococcus lysodeikticus*, une sarcine orange, un synocoque (Wagon), un *Chromobacterium violaceum*; les autres Gram⁻ : un bacille typhique (forme *smooth*), un colibacille très pathogène pour les souris (colibacille Star), le bacille de *Danysz*, une souche de *Salmonella typhi murium*. Tous ces germes, vivants, provenant d'une culture sur gélose de 24 h, étaient mis

en suspension au moment d'une expérience, après avoir été « lavés » ou non, dans de l'eau physiologique à raison de 5 milliards par millilitre.

3. *Agglutination*. — A une solution plus ou moins concentrée d'un échantillon de polypeptides (2 vol) se voyait ajoutée, en tube, une suspension de germes (1 vol). Puis, la préparation était maintenue pendant 2 h à la température du laboratoire (+ 18°). A ce moment, avait lieu — avec ou sans agitation préalable — la lecture des tubes.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — 1. Les dix germes en expérience, mis en suspension dans de l'eau physiologique, forment des suspensions homogènes et parfaitement stables. Au contraire, ajoutés aux solutions de polypeptides (2 mg/ml) décrites plus haut, ils subissent une agglutination massive. Celle-ci s'installe très rapidement. Elle est nettement visible à l'œil nu, au bout de 1 h. Elle est complète en 2 h. Les germes, d'abord réunis en amas, tombent au fond des tubes. Quand ceux-ci sont agités, les germes se remettent en suspension mais pour s'agglutiner une nouvelle fois quand les tubes sont revenus au repos. On se trouve donc en présence d'une agglutination forte. Dans aucun cas, elle n'a été accompagnée de lyse.

2. Cette agglutination devient moins belle quand on opère avec des solutions de polypeptides de plus en plus diluées. Ici, la dose limite d'action paraît comprise entre 0,1 et 0,2 mg/ml de produit.

3. Sous l'influence des quatre polypeptides étudiés, une agglutination s'est produite. Tous quatre peuvent donc être des agglutinogènes bactériens. Toutefois, d'un germe à l'autre, on peut noter, dans l'intensité du phénomène, des différences de degré. Ainsi, tel germe peut réagir mieux à P_I ou P_{II} qu'à P_{III} ou P_{IV}, ou *vice versa*. A l'opposé, il arrive qu'un polypeptide donné se montre plus agglutinant pour un germe que pour l'autre. Ainsi, P_I agglutine très fortement le *Micrococcus lysodeikticus*, mais relativement peu le *Salmonella typhi murium*.

4. La netteté des résultats que nous venons d'exposer nous ayant incités à rechercher si des corps apparentés ou non aux polypeptides pouvaient exercer une action agglutinante de même ordre, nous avons obtenu des réponses très positives avec le sulfate de protamine, le lysozyme et l'acide tannique, quand ceux-ci étaient mis au contact de bacilles typhiques ou de staphylocoques pathogènes. Des échecs, en revanche, ont été recueillis avec l'arginine, la lysine, l'histamine et la spermine.

5. Reste à se demander ce que traduit une telle agglutination et quelles peuvent être ses conséquences pour les bactéries. Elle traduit certainement une combinaison chimique entre les polypeptides d'une part et, de l'autre, divers constituants bactériens comme les acides nucléiques et aussi les complexes glucido-lipido-polypeptidiques. Quant à ses conséquences physiologiques pour la vie des bactéries, elles sont nombreuses. Ce qu'on savait hier de l'activité antibactérienne des polypeptides et des histones a été passé récemment en revue par R. C. Skarnes et D. W. Watson (⁴). Nous pourrions apporter sous peu des données inédites.

CONCLUSIONS. — Les auteurs ont mis en pleine lumière le pouvoir agglutinant exercé sur des bactéries vivantes, Gram⁺ ou Gram⁻, pathogènes ou non, par certains polypeptides basiques d'origine tissulaire. Ce pouvoir paraît traduire une combinaison entre ces corps et divers constituants bactériens (acides nucléiques, complexes glucido-lipido-polypeptidiques, etc.).

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(¹) A. DELAUNAY, M. PELLETIER et M. HÉNON, *Path. et Biologie*, 1959 (sous presse).

(²) R. J. DUBOS et J. G. HIRSCH, *J. exp. Med.*, 99, 1954, p. 55.

(³) M. HÉNON, M. PELLETIER et A. DELAUNAY, *Rev. Immunol.*, 1959 (sous presse).

(⁴) R. C. SKARNES et D. W. WATSON, *Bact. Rev.*, 21, 1957, p. 273.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Exploration de l'activité phagocytaire du système réticulo-endothélial au cours du paludisme des Rongeurs.*
Note (*) de M. **GEORGES FABIANI** et Mlle **JEANNE ORFILA**, transmise par M. Gaston Ramon.

L'activité réticulo-endothéliale a été explorée suivant la technique d'Halpern au cours du paludisme à *Plasmodium berghei* chez 170 rats et 80 souris. Elle présente une augmentation due surtout à une importante phagocytose hépatique, car l'activité phagocytaire relative de la rate diminue régulièrement au cours de la maladie même lors de la guérison.

Le rôle du système réticulo-endothélial dans la défense de l'organisme contre les infections a été souvent souligné, et lors de nombreuses maladies microbiennes on a mis en évidence une hyperplasie des cellules histiocytaires. Ce fait a été signalé en particulier dans le paludisme où la monocytose sanguine, la splénomégalie, et la survenue de rechutes après ablation de la rate sont souvent invoquées comme preuve de la participation réticulo-endothéliale à la physiopathologie de cette maladie. Mais aucune exploration fonctionnelle n'a été faite.

B. Halpern, avec G. Biozzi et B. Benaceraff, a eu le mérite de mettre au point une technique expérimentale très utile qui permet d'étudier avec précision la dynamique de la fonction phagocytaire réticulo-endothéliale. Après injection intraveineuse d'une suspension homogène de particules de carbone, il calcule le « coefficient d'épuration » qui mesure la vitesse de disparition du carbone; il détermine aussi pour le foie, et pour la rate « l'index granulopexique corrigé » qui représente l'activité phagocytaire par gramme d'organe ⁽¹⁾, ⁽²⁾.

Nous avons appliqué ces techniques au paludisme expérimental provoqué par inoculation de trophozoïtes de *Plasmodium berghei* chez 170 rats et 80 souris. Les caractères de ces infections sont maintenant bien connus. La maladie du Rat blanc a une allure cyclique : la parasitémie, très faible pendant quelques jours, augmente ensuite rapidement jusqu'à une crise parasitaire qui survient pendant la deuxième ou troisième crise du paludisme; puis l'infection persiste sous une forme latente chez l'animal immun ⁽³⁾. Par contre, chez la Souris blanche, la maladie présente une évolution pernicieuse, sans tendance à la guérison, et l'immunité spécifique n'apparaît pas ⁽⁴⁾.

Chez le Rat, l'activité phagocytaire, appréciée par la cinétique de disparition du carbone sanguin, augmente dès le lendemain de l'impaludation pour atteindre un maximum le quatrième ou le cinquième jour, c'est-à-dire au début de la maladie, puis tout en restant en général élevée, cesse de croître à la période d'état de l'infection, et même lors de la guérison. L'index granulopexique du foie est augmenté et non celui de la rate dont

l'activité relative diminue pendant toute la durée de la maladie. Et dans le cas du paludisme évoluant chez des rats splénectomisés, la valeur du coefficient d'épuration n'est pas diminuée; elle peut même être très grande.

Il convient de souligner que, lors de la guérison de la maladie, la vitesse de phagocytose du carbone n'est pas toujours supérieure à la normale. Et chez l'animal immun, guéri depuis quelques jours ou quelques semaines, l'activité réticulo-endothéliale est redevenue comparable à celle des témoins.

Chez la Souris dont la maladie n'a aucune tendance à la guérison spontanée, il n'y a pas d'augmentation de l'activité phagocytaire, et, comme chez le Rat, l'index granulopexique splénique diminue malgré le développement de la splénomégalie. Le coefficient d'épuration peut même être anormalement bas quand la Souris présente un choc provoqué par l'injection de carbone à ce stade de la maladie où survient souvent un choc spontané.

Ces expériences démontrent qu'au cours de la maladie palustre du Rat il existe une plus grande activité fonctionnelle du système réticulo-endothélial. Mais elles révèlent aussi deux particularités inattendues. Cette hyperactivité décroît lors de la guérison et revient à la normale chez l'animal guéri; elle ne peut donc suffire à expliquer la disparition de l'infection sanguine ou le maintien de l'immunité. D'autre part, c'est le foie qui a l'activité phagocytaire la plus forte, alors que l'importance relative de la rate diminue régulièrement malgré l'hypertrophie progressive de cet organe. Cette observation surprenante est expliquée par l'examen histologique montrant que la splénomégalie est surtout due au développement de la pulpe blanche et que, dans le foie, la phagocytose du carbone, comme celle du pigment malarique est considérable.

De tels faits ne s'opposent pas aux constatations qui prouvent la participation de la rate à l'immunité antimalarique; ils indiquent seulement que le rôle phagocytaire de cet organe est moindre qu'on ne l'admet habituellement, et ils suggèrent que son rôle immunitaire est pour une grande part en rapport avec un mécanisme humoral.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) B. HALPERN, G. BIOZZI et B. BENACERAFF, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 232.

(2) B. HALPERN, G. BIOZZI, G. MÉNÉ et B. BENACERAFF, *Ann. Inst. Pasteur*, 80, 1951, p. 582.

(3) G. FABIANI, *Ann. Inst. Pasteur*, 82, 1952, p. 721.

(4) G. FABIANI et J. ORFILA, *Ann. Inst. Pasteur*, 87, 1954, p. 38.

(Laboratoire de Bactériologie, Faculté de Médecine d'Alger.)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Constatations nouvelles faites avec un antigène de trachome cultivé dans le poumon de rongeurs, réactions allergiques et montée des anticorps.* Note de M. **PAUL GIROUD**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La culture pulmonaire de l'agent du trachome sur rongeur permet la production non seulement d'un antigène utilisable pour une micro-agglutination, mais d'un antigène allergisant capable de remonter les anticorps chez des sujets n'en possédant que des traces. Un test épidémiologique du trachome peut être ainsi réalisé.

Vingt ans après avoir commencé l'étude du trachome avec notre regretté maître Charles Nicolle, nous l'avons reprise à Tunis en 1955, avec MM. G. Renoux et R. Nataf. L'agent du trachome est un infra-microbe situé à la limite des rickettsies dans le groupe néo-rickettsien que nous étudions depuis plusieurs années.

A côté des constatations morphologiques que nous avons antérieurement rapportées concernant les éléments virulents constatés pour des trachomes I, II, III, au cours desquels on voit pour ces éléments la même évolution que pour les rickettsies classiques ⁽¹⁾, on met en évidence aussi, pour certains frottis de granulations des éléments pseudo-cristallins régulièrement distribués, à l'intérieur des cellules, ou en dehors représentant certainement d'autres types d'éléments virulents.

Constatations épidémiologiques. — En Afrique du Nord, on constate la fréquence du trachome dans la population non évoluée, on ne voit pas de trachome chez les jeunes Européens, mais ceux-ci présentent souvent dans les premiers mois de séjour, des syndromes de Fiessinger-Leroy-Reiter. On peut se demander si ce syndrome ne représente pas pour eux, le premier contact avec un agent d'un type particulier.

Or, le fait le plus curieux est que, d'une part, les trachomateux, comme nous avons pu le voir avec G. Renoux, présentent des réactions d'agglutination positives vis-à-vis des antigènes néo-rickettsiens ⁽¹⁾, et des fixations du complément positives vis-à-vis du groupe psittacose, comme de nombreux auteurs l'ont constaté. Les sérums de trachomateux du Maroc, fournis par R. Pagès et M. Noury, se comportent de même. D'autre part, comme nous l'avons vu avec J. Jadin, des syndromes de Fiessinger-Leroy-Reiter réagissent sur les mêmes antigènes néo-rickettsiens ⁽²⁾, aussi bien en Afrique du Nord qu'en Afrique centrale, et dans les exsudats uréthraux et oculaires, on met en évidence les mêmes types d'éléments que dans le trachome.

D'autre part, les bovins, les ovins, les caprins réagissent sur les mêmes antigènes lorsqu'ils présentent des lésions pulmonaires ou des avortements, en dehors des brucelles. Dans ces premières études, il s'agit toujours d'antigènes non trachomateux.

Au début de 1956, des cultures furent faites sur œuf et sur poumons de rongeurs avec G. Renoux et R. Nataf au dépens de tissus trachomateux prélevés au cours d'affections aiguës. Le résumé de ces résultats est donné dans le rapport d'activité pour 1956 de l'Institut Pasteur de Tunis ⁽³⁾. Ces résultats ont été présentés dans les archives de 1958 ⁽³⁾ et au Congrès international de Médecine tropicale à Lisbonne en 1958. De très nombreux passages furent effectués pour ces souches non seulement à l'Institut Pasteur de Tunis, mais encore à l'Institut Pasteur de Paris. Le contrôle absolu de l'infectiosité de ces passages fut réalisé à Tunis sur des volontaires ⁽³⁾, avec deux souches différentes au 7^e passage.

Ce produit virulent a servi aussi d'antigène ⁽⁴⁾, et des sérums de trachomateux humains spontanés ou expérimentaux l'agglutinent. Nous avons pu voir, dans la suite, que des sérums de trachomateux du Maroc, se comportaient de même.

Réactions allergiques. — Depuis 1941, nous avons l'habitude d'étudier les tests d'allergie en vue du dépistage des rickettsioses. Nous pensons qu'il s'agit plus de tests épidémiologiques que de tests diagnostics.

A la suite d'une injection intradermique d'une culture pulmonaire d'antigène trachome, les réactions locales débutent à la 4^e heure et évoluent jusqu'à la 96^e heure, le plus souvent, et rarement jusqu'à la 148^e. Le maximum des réactions locales étant toujours à la 48^e. La courbe des réactions est comparable à celle que nous avons donnée pour le typhus en 1941 ⁽⁵⁾. La mensuration montre pour les réactions positives des réactions œdémateuses et légèrement érythémateuses de 20 à 65 mm dont le plissement varie entre 17 et 30 mm.

L'intensité de la réaction d'allergie est représentée par le volume du nodule provoqué, la hauteur du nodule est représentée par le plissement de la peau au point de réaction maxima, diminuée du plissement normal et le tout divisé par deux.

La valeur absolue de la réaction allergique est représentée par l'intégrale de la courbe des volumes enregistrée par jour. La valeur de ce test peut être surtout jugée sur des trachomateux ou anciens trachomateux en dehors de leur pays d'origine et ainsi à l'abri d'une contamination récente.

Nous avons pu réaliser cet essai, grâce au bienveillant accueil du Docteur Massin et de son collaborateur M. Crouzet et des différents services de l'hôpital Franco-Musulman, à Paris. Comme nous l'avons déjà vu au cours des rickettsioses, les résultats négatifs sont constatés chez des sujets incapables de réagir. Ces sujets là présentent des réactions légères (indice 105, 107, 110); ils se comportent comme des sujets normaux n'ayant eu aucun contact avec le trachome. A part ces sujets qui sont défaillants vis-à-vis des réactions allergiques, les réactions des trachomateux et anciens trachomateux varient avec les indices de 250, 380, 469, 470, 550, 600 et 1300. Les valeurs moyennes étant de 380 à 600.

Il peut s'agir, soit de trachome en évolution et non traités, dont quatre ont pu servir à des prélèvements pour cultures, soit de trachome cicatriciel sans aucune lésion évolutive.

Montée des anticorps agglutinants à la suite de la réaction allergique. — Ces réactions allergiques provoquent une montée très importante d'anticorps spécifiques, déjà importante à la 96^e heure. Avant l'injection intradermique, qui se comporte comme une véritable injection de rappel, un sérum à peine positif au 1/20^e devient alors positif à 1/160^e dans 7 cas sur 11. Au 15^e jour de l'injection intradermique, 4 ont conservé le même taux d'anticorps.

Ces faits sont extrêmement intéressants puisqu'avec la culture pulmonaire, nous avons une méthode facile de production d'antigène qui permet d'augmenter des anticorps défaillants, ce qui est la règle dans le trachome, comme nous avons pu le voir antérieurement pour les anticorps locaux ⁽⁶⁾.

(¹) P. GIROUD, G. RENOUX et F. MALNOU, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 207.

(²) P. GIROUD, *Congrès de rhumatologie*, Paris, mai 1959.

(³) *Arch. Inst. Pasteur Tunis*, 34, 1957, p. 311; P. GIROUD, G. RENOUX et R. NATAF, *Arch. Inst. Pasteur Tunis*, 35, 1958, p. 327; P. GIROUD, G. RENOUX et R. NATAF, *Congrès international de médecine tropicale*, Lisbonne, 1958.

(⁴) G. RENOUX, P. GIROUD et R. NATAF, *Arch. Inst. Pasteur Tunis*, 35, 1958, p. 333.

(⁵) P. GIROUD, *C. R. Soc. biol.*, 135, 1941, p. 1296.

(⁶) P. GIROUD et G. RENOUX, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1656.

La séance est levée à 15 h 20 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1959.

(Suite).

Centre scientifique et médical de l'Université libre de Bruxelles en Afrique centrale CEMUBAC. XXXIV. *Résultats de deux missions zoologiques Cemubac au Stanley-Pool 1957-1958*, vol. I, par PAUL BRIEN, MAX POLL, JEAN BOUILLON. Bruxelles, Éditions du Cemubac, 1949; 1 vol. 27,5 cm.

Jubilee publication in the Commemoration of professor H. Fujimoto sixtieth birthday, 1958; 1 vol. 26 cm (en langues japonaise et anglaise).

Suggestions to authors of the Reports of the United States geological Survey. Fifth edition. Washington, United States Government printing Office, 1958; 1 vol. 24 cm.

Traité de chimie biologique. I. *Aminoacides. Protéines Protéases. Nucléïnes. Porphyrines. Enzymes respiratoires*. II. Première partie. *Substances minérales. Glucides*. Deuxième partie : *Vitamines. Lipides. Stérides. Caroténoïdes. Fermentations. Photosynthèse*, par LOUIS GENEVOIS, in *Collection Euclide*. Paris, Presses universitaires de France, 1959; 3 vol. 18,5 cm (présenté par M. Louis Hackspill).

La terre, par JEAN GOGUEL, in *Encyclopédie de la Pléiade*. Paris, Gallimard, 1959; 1 vol. 17,5 cm.

Le R. P. Pierre Lejay 1898-1958, par BERNARD DECAUX. Extrait de *l'Onde électrique*, n° 384, 1959; 1 tirage à part 31 cm.

Léo Errera chez Victor Hugo, par JEAN PELSENEER. Bruxelles, Revue de l'Université, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Annales des Ponts et chaussées, n° 20, 1955. Problèmes d'élasticité à trois dimensions. *L'équation de Lagrange et les plaques rectangulaires*, par LOUIS BONNEAU; 1 fasc. 26,5 cm.

Faune de France. 62. *Coléoptères curculionides* (troisième partie), par ADOLPHE HOFFMANN. Paris, Paul Lechevalier, 1958; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Louis Fage).

Bulletin de la Société de pathologie exotique et de ses filiales; t. 51, n° 5, 1958 : *Célébration du 50^e anniversaire de la Société de pathologie exotique*. Paris, Masson; 2 fasc. 24 cm (présenté par M. Émile Roubaud).

Le Ruwenzori, par H. DE SAEGER. Extrait des *Parcs nationaux*, vol. XIII, fasc. 4, 1958. Gembloux, J. Duculot; 1 fasc. 25,5 cm.

Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc national de l'Upemba. Mission G. F. De Witte, fasc. 53. 1. *Hopliini*, von HANS SCHEIN. 2. *Pemphredoninæ*, par JEAN LECLERCQ. Bruxelles, 1958; 1 vol. 28 cm.

(A suivre.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 AOUT 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie est informée du **PREMIER SYMPOSIUM INTERNATIONAL DE LA SCIENCE DE L'ESPACE** qui aura lieu, à Nice, du 11 au 16 janvier 1960.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

- 1^o *Albumin as a factor of modification on heredity*, by LUBEN G. ANGELOFF.
- 2^o Revue d'histoire des sciences et de leurs applications. *L'abbé de Catelan* et *La vocation académicienne de Malebranche*, par ANDRÉ ROBINET.
- 3^o Union internationale des sciences biologiques. *XIII General Assembly*, London, July 1958.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CANCÉROLOGIE. — *Le mécanisme de la cancérisation de la mamelle chez la Souris, considéré d'après les résultats d'expériences au moyen de la réserpine.*

Note de MM. ANTOINE LACASSAGNE et JEAN-FRANÇOIS DUPLAN.

Un traitement continu à la réserpine active la production des cancers mammaires dans une lignée prédisposée; il n'en fait pas apparaître dans une lignée réfractaire. On peut admettre que la drogue inhibe, inégalement dans les deux lignées, le centre hypothalamique freinateur de la sécrétion de la prolactine par l'hypophyse.

Dans une Note antérieure ⁽¹⁾, nous avons exposé les motifs et les conditions de l'expérience dont le résultat final est ici présenté.

A la réserpine, tranquilisant neuroleptique, très utilisé depuis quelques années, deux autres actions pharmacodynamiques avaient été reconnues : elle supprime les cycles ovariens ⁽²⁾; elle provoque la sécrétion lactée ⁽³⁾. Le maintien de telles excitations glandulaires ne modifierait-il pas la prédisposition au cancer de la mamelle ?

1. De jeunes souris femelles vierges ont donc été soumises à un traitement continu, consistant dans l'absorption quotidienne d'en moyenne 0,24 µg de réserpine mélangés à la nourriture. Elles appartenaient à deux lignées pures, très différentes par leur prédisposition au carcinome mammaire : *a.* C₃H, dont 45 à 55 % des femelles maintenues vierges développent cette tumeur entre les 10^e et 18^e mois; *b.* XVIIInc, dont les animaux n'en sont jamais atteints spontanément.

L'expérience a été démonstrative : les cancers mammaires se sont développés plus précoces et plus nombreux dans la première lignée; aucune souris de la seconde n'en a été atteinte.

Souris C₃H. — L'expérience a porté sur 24 femelles qui, entre les 45^e et 50^e jours d'âge, furent soumises au régime continu de réserpine; et sur 22 témoins du même âge.

15 des animaux traités (62,5 %) ont présenté un ou plusieurs carcinomes mammaires; le plus précoce fut constaté à l'âge de 216 jours. 14 de ces tumeurs apparurent entre le 8^e et le 15^e mois.

Les 15 animaux cancéreux étaient porteurs, au moment du décès, d'un total de 25 tumeurs macroscopiques. Encore faut-il préciser qu'un animal avait été sacrifié à l'âge de 229 jours (bien que n'ayant pas de tumeur), afin de comparer l'état de ses ovaires avec ceux d'un témoin du même âge. En effet, à l'autopsie de souris réserpinées, précédemment atteintes

de cancers mammaires, l'attention avait été attirée sur l'aspect tout à fait anormal de leurs gonades : volume au moins doublé, poids moyen des deux glandes de 15,1 mg (5,6 mg chez les témoins). Leur examen histologique révélait la présence de faux corps jaunes permanents, ayant pris naissance à partir des follicules mûrs non rompus. La description de ces formations a été donnée dans la Note précédente ⁽¹⁾. Si le poids de l'hypophyse de ces animaux était normal, celui des surrénales était diminué par comparaison avec celui des témoins (5,7 mg au lieu de 6,4 en moyenne); le diamètre transverse de l'utérus était augmenté.

Parmi les 22 témoins, 12 (54,5 %) ont présenté des cancers, le plus précoce de ceux-ci ayant été constaté à l'âge de 320 jours; tous étaient apparus entre les 11^e et 17^e mois. Du fait de tumeurs multiples, le compte total des cancers macroscopiques s'élevait à 17 chez les 12 souris atteintes.

Souris XVII nc. — Chez 11 animaux, un traitement continu à la réserpine, ayant duré depuis 200 jours jusqu'à 32 mois, n'a provoqué l'apparition d'aucun cancer mammaire. Même contraste en ce qui concerne l'état des ovaires, par comparaison avec ce qu'on avait eu la surprise de trouver dans la lignée C₃H. Quelques nodules de « glande interstitielle » néoformée, peu nombreux et relativement peu volumineux étaient présents dans des ovaires après 7 et 10 mois de traitement. On ne les retrouvait pas chez les animaux plus âgés. Le volume, le poids, la structure des différents organes étaient analogues avec ceux des 11 témoins. Le test des cycles ovariens et celui de la fécondité, rapportés dans la Note précédente, ont été effectués chez les animaux de cette souche.

2. Deux explications peuvent être envisagées concernant la différence des effets obtenus au moyen de la réserpine dans les deux lignées de souris.

a. Chez les C₃H, il est connu que le virus de Bittner est présent; on peut donc admettre que les particules (reconnaissables au microscope électronique) qui sont transmises par la mère à ses petits représentent le véritable agent de la cancérisation. Le fait que les animaux de la lignée XVII^{nc} ne contiennent pas ce « facteur-lait » semblerait confirmer l'hypothèse.

Toutefois, il a été possible d'obtenir des cancers de la mamelle chez quelques souris XVII par un traitement prolongé au moyen d'œstrogène ⁽⁴⁾, et dans la sous-lignée XVII *nc* par une exposition aux rayons X ⁽⁵⁾. Dans les tumeurs provoquées par ce dernier procédé, des particules virales ont été recherchées au microscope électronique : on n'en a pas trouvé. La non-apparition de cancers mammaires chez les animaux traités par la réserpine ne saurait donc être considérée comme nécessairement liée à l'absence de virus.

b. Une autre relation de cause à effet peut être également tirée de la différence d'action exercée par la réserpine sur les ovaires des souris C₃H et XVII^{nc}. Car, on sait aussi que la cancérisation ne se produit pas dans les lignées contenant le facteur-lait, si la mamelle ne subit pas l'action

morphogène exercée par une substance œstrogène. Aussi, d'après la théorie hormonale, les anomalies de croissance et de différenciation des cellules de la glande, constatées en cas de déséquilibre des sécrétions endocrines qui commandent normalement les variations physiologiques de celle-ci, conduiraient par elles-mêmes à sa cancérisation. Le virus n'interviendrait que comme un activateur du processus.

A cette hypothèse aussi, les résultats de l'expérience ci-dessus apportent un sérieux renfort. Dans un article à paraître prochainement, on développera comment on peut faire état des résultats obtenus par des neurophysiologistes avec la réserpine d'une part, avec certaines hormones par des cancérologues d'autre part, pour imaginer le mécanisme de la différence des réactions des souris C_3H et $XVII_{nc}$.

Il paraît démontré que, chez les animaux à ovulation spontanée, comme chez ceux à ovulation provoquée, ce phénomène est commandé par un centre ayant son siège dans l'hypothalamus. Celui-ci agit par l'intermédiaire de la préhypophyse, dont il règle la sécrétion hormonale, en particulier celle des gonadotrophines et de la prolactine. Ces substances, la dernière en particulier, jouent un rôle prédominant dans les changements morphologiques qui précèdent la cancérisation de la mamelle. D'autre part, il semble admis que la réserpine inhiberait un centre freinateur de la sécrétion de prolactine. On peut donc supposer qu'en raison de leur constitution génétique respective, ce centre hypothalamique serait plus énergique chez les souris $XVII_{nc}$ que chez les souris C_3H , donc plus résistant à l'action de la réserpine.

(1) A. LACASSAGNE, J.-F. DUPLAN et N. P. BUU-HOÏ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 729.

(2) R. GAUNT, A. A. RENZI, N. ANTONCHAK, G. F. MILLER et M. GILMAN, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 59, 1954, p. 22.

(3) R. KEHL, A. AUDIBERT, C. GAGE et J. AMARGER, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 981.

(4) A. LACASSAGNE, *C. R. Soc. Biol.*, 114, 1933, p. 427.

(5) A. LACASSAGNE, J.-F. DUPLAN et F. ZAJDELA, *Proc. II^e Intern. Symp. on Mamma. Cancer*, Perugia, 1958, p. 429.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques extensions de la théorie de moments bornés.* Note (*) de M. SERGE VASILACH, présentée par M. Jacques Hadamard.

Faisant suite à notre Note antérieure (1), on donne ci-dessous deux autres théorèmes concernant l'extension de la théorie des moments bornés aux fonctions à valeurs dans \bar{R} ou dans un espace de Banach F sur R et intégrables pour la mesure de Lebesgue sur un pavé Γ_n de R^n , $n \geq 1$.

THÉORÈME III. — *Soit f une fonction à valeurs dans \bar{R} ou dans un espace de Banach F sur R . S'il existe un nombre $M \geq 0$ tel que*

$$(1) \quad \left\{ \left| \int_1^{X_1} \int_1^{X_2} \dots \int_1^{X_n} x_1^{p_1} x_2^{p_2} \dots x_n^{p_n} f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n \right| \leq M \prod_{k=1}^n \left(\frac{X_k}{\alpha_k} \right)^{p_k}, \right. \\ \left. (0 < \alpha_k \leq X_k), \right.$$

alors on a $f = 0$ p. p. dans $\prod_{k=1}^n]X_k/\alpha_k, X_k[$.

En effet, en posant

$$x_k = e^{\xi_k}, \quad X_k = e^{S_k}, \quad \frac{1}{\alpha_k} = e^{-a_k} \quad (k = 1, 2, \dots, n),$$

il vient

$$(2) \quad \int_1^{X_1} \dots \int_1^{X_n} x_1^{p_1} \dots x_n^{p_n} f(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n \\ = \int_1^{S_1} \dots \int_1^{S_n} \exp\left(\sum_{k=1}^n p_k \xi_k\right) g(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) d\xi_1 \dots d\xi_n,$$

où l'on a mis

$$(3) \quad g(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) = \exp\left(\sum_{k=1}^n \xi_k\right) f(e^{\xi_1}, e^{\xi_2}, \dots, e^{\xi_n}).$$

Dans ces conditions, compte tenu de (1) et (2), on a

$$(4) \quad \left\{ \left| \int_0^{S_1} \dots \int_0^{S_n} \exp\left(\sum_{k=1}^n p_k \xi_k\right) g(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) d\xi_1 \dots d\xi_n \right| \leq M \prod_{k=1}^n \exp(p_k(x_k - a_k)), \right. \\ \left. p_k = \{1, 2, \dots, n\} \quad (k = 1, 2, \dots, n). \right.$$

Donc, en vertu du théorème II, il vient $g = 0$ p. p. pour

$$(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \in \prod_{k=1}^n]S_k - a_k, S_k[,$$

i. e. $f(e^{\xi_1}, e^{\xi_2}, \dots, e^{\xi_n}) = 0$ p. p. pour

$$(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \in \prod_{k=1}^n]S_k - a_k, S_k[.$$

Mais

$$\xi_k = \log x_k, \quad S_k = \log X_k, \quad S_k - a_k = \log \frac{X_k}{\alpha_k} \quad (k = 1, 2, \dots, n);$$

donc

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad \text{p. p.} \quad \text{pour} \quad (\log x_1, \log x_2, \dots, \log x_n) \in \prod_{k=1}^n]\log \frac{X_k}{\alpha_k}, \log X_k[,$$

i. e.

$$f = 0 \quad \text{p. p.} \quad \text{pour} \quad (x_1, x_2, \dots, x_n) \in \prod_{k=1}^n \left] \frac{X_k}{\alpha_k}, X_k \right[.$$

C. Q. F. D.

En particulier, pour $\alpha_k = X_k$ ($k = 1, 2, \dots, n$), on a $f = 0$ p. p. dans $\prod_{k=1}^n]1, X_k[$.

THÉORÈME IV. (Extension du théorème de Lerch aux fonctions de plusieurs variables.) — Soit f une fonction à valeurs dans $\overline{\mathbf{R}}$ ou dans un espace de Banach \mathbf{F} sur \mathbf{R} et intégrable pour la mesure de Lebesgue sur Γ_n ; si

$$(5) \quad \begin{cases} \int_0^{X_1} \int_0^{X_2} \dots \int_0^{X_n} x_1^{p_1} x_2^{p_2} \dots x_n^{p_n} f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n = 0, \\ p_k = \{1, 2, 3, \dots\}, \quad (k = 1, 2, \dots, n), \end{cases}$$

alors on a $f = 0$ p. p. dans $\prod_{k=1}^n]0, X_k[$.

Démonstration [Pour $n = 1$ voir, par exemple, Mikusinski ⁽²⁾]. — La relation (5) entraîne

$$(6) \quad \int_0^{X_1} \dots \int_0^{X_n} P(x_1, x_2, \dots, x_n) f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n = 0,$$

quel que soit le polynôme $P(x_1, x_2, \dots, x_n)$.

En particulier, on a

$$(7) \quad \begin{aligned} \int_0^{X_1} \dots \int_0^{X_n} (1+x_1)^{p_1} (1+x_2)^{p_2} \dots (1+x_n)^{p_n} f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n \\ = \int_1^{1+X_1} \int_1^{1+X_2} \dots \int_1^{1+X_n} u_1^{p_1} u_2^{p_2} \dots u_n^{p_n} g(u_1, u_2, \dots, u_n) du_1 du_2 \dots du_n = 0 \end{aligned}$$

ou

$$(8) \quad g(u_1, u_2, \dots, u_n) = f(u_1 - 1, u_2 - 1, \dots, u_n - 1).$$

Donc, en vertu du théorème III [où l'on fait $\alpha_k = X_k (k = 1, 2, \dots, n)$], on a

$$g(u_1, u_2, \dots, u_n) = 0 \text{ p. p. pour } (u_1, u_2, \dots, u_n) \in \prod_{k=1}^n]1, 1 + X_k[,$$

d'où, eu égard à (8) :

$$f(u_1 - 1, u_2 - 1, \dots, u_n - 1) = 0 \text{ p. p. pour } (u_1, u_2, \dots, u_n) \in \prod_{k=1}^n]1, 1 + X_k[,$$

i. e.

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \text{ p. p. pour } (x_1, x_2, \dots, x_n) \in \prod_{k=1}^n]0, X_k[.$$

C. Q. F. D.

En particulier, si f est continue dans $\prod_{k=1}^n]0, X_k]$, on a

$$f \equiv 0 \text{ dans } \prod_{k=1}^n]0, X_k].$$

(*) Séance du 29 juin 1959.

(1) S. VASILACH, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 610.

(2) J. G. MIKUSINSKI, *Colloquium Math.*, 2, n° 2, 1951, p. 138-139.

ASTROPHYSIQUE. — *Mesures photoélectriques, en trois couleurs (U. B. V.), d'étoiles B dans la Selected Area 49.* Note de M. **JOSEPH-HENRI BIGAY**, transmise par M. André Danjon.

On a déterminé les magnitudes et les indices de couleur de 78 étoiles B de la S. A. 49. Le diagramme U — B en fonction de B — V fait apparaître le rougissement interstellaire de ces étoiles. Le diagramme Q en fonction de B — V donne l'excès de couleur visuel et permet un classement spectral très précis.

1. Nous donnons dans cette Note les résultats de nos mesures photoélectriques en trois couleurs, dans le système photométrique U. B. V. de Johnson et Morgan ⁽¹⁾, relatif à 78 étoiles B et AO situées au voisinage de la direction de l'anticentre de la Galaxie. Ces étoiles, de magnitudes visuelles 8,06 à 12,39, réparties dans une aire carrée de 3°,5 de côté, appartiennent à la *Selected Area 49* dont la classification spectrale a été faite par Schwassmann, Wachmann et Stobbe ⁽²⁾, à l'Observatoire de Hambourg-Bergedorf. Les coordonnées équatoriales et galactiques du centre de l'aire sont, pour 1900 : $\alpha = 5^{\text{h}} 24^{\text{m}}$; $\delta = +29^{\circ} 10'$; $l = 145^{\circ}$ et $b = -2^{\circ}$.

Les observations publiées ici ont été effectuées avec le télescope de 80 cm de l'Observatoire de Haute-Provence, au cours des automnes de 1956, 1957 et 1958. Le photomètre, placé au foyer Cassegrain, est équipé d'un excellent photomultiplicateur Lallemand au césium antimoine, à 19 étages. Les mesures sont faites à travers les filtres en verre suivants :

Schott UG 1 de 1 mm d'épaisseur, pour l'ultraviolet;

Schott BG 12 de 1 mm et GG 13 de 2 mm, collés, pour le bleu;

Schott OG 4 de 1 mm pour le jaune.

A chaque mission, on a rattaché les magnitudes ainsi obtenues, au système de Johnson et Morgan, en observant une dizaine d'étoiles de couleurs très différentes, des Pléiades ⁽³⁾ ou de M 39 ⁽⁴⁾; la relation de passage, d'un système à l'autre, est bien linéaire.

Les coefficients d'absorption dans les trois couleurs sont soigneusement déterminés chaque nuit par la méthode de Bouguer et les mesures, corrigées de la luminance du ciel nocturne, sont ramenées hors de l'atmosphère.

Pour chacune des étoiles étudiées, nous disposons d'au moins deux, mais le plus souvent trois ou quatre mesures indépendantes. Les erreurs moyennes, pour une observation individuelle, sont comprises entre $\pm 0,011$ et $\pm 0,034$ m pour U — B et entre $\pm 0,005$ et $\pm 0,024$ m pour B — V.

2. *Relation entre les indices de couleur U — B et B — V.* — Nous avons porté sur la figure 1 les indices U — B en fonction des indices B — V. Les points se répartissent sur une surface limitée par les droites verticales d'abscisses 0,03 et 0,77 et par les droites horizontales d'ordonnées 0,46 et — 0,69. Une telle dispersion des points ne doit pas surprendre, car ces

étoiles sont affectées très différemment par le rougissement interstellaire : en l'absence de rougissement, les points seraient groupés suivant la droite AB de pente 3,60 que nous avons tracée après avoir calculé les indices normaux $(B - V)_0$ et $(U - B)_0$ pour chaque étoile. Le décalage des indices dû à l'absorption interstellaire est représenté pour quelques étoiles (n° B. S. D. 2138, 663, 2005, 1830), par les droites parallèles, en traits interrompus, de pente 0,72.

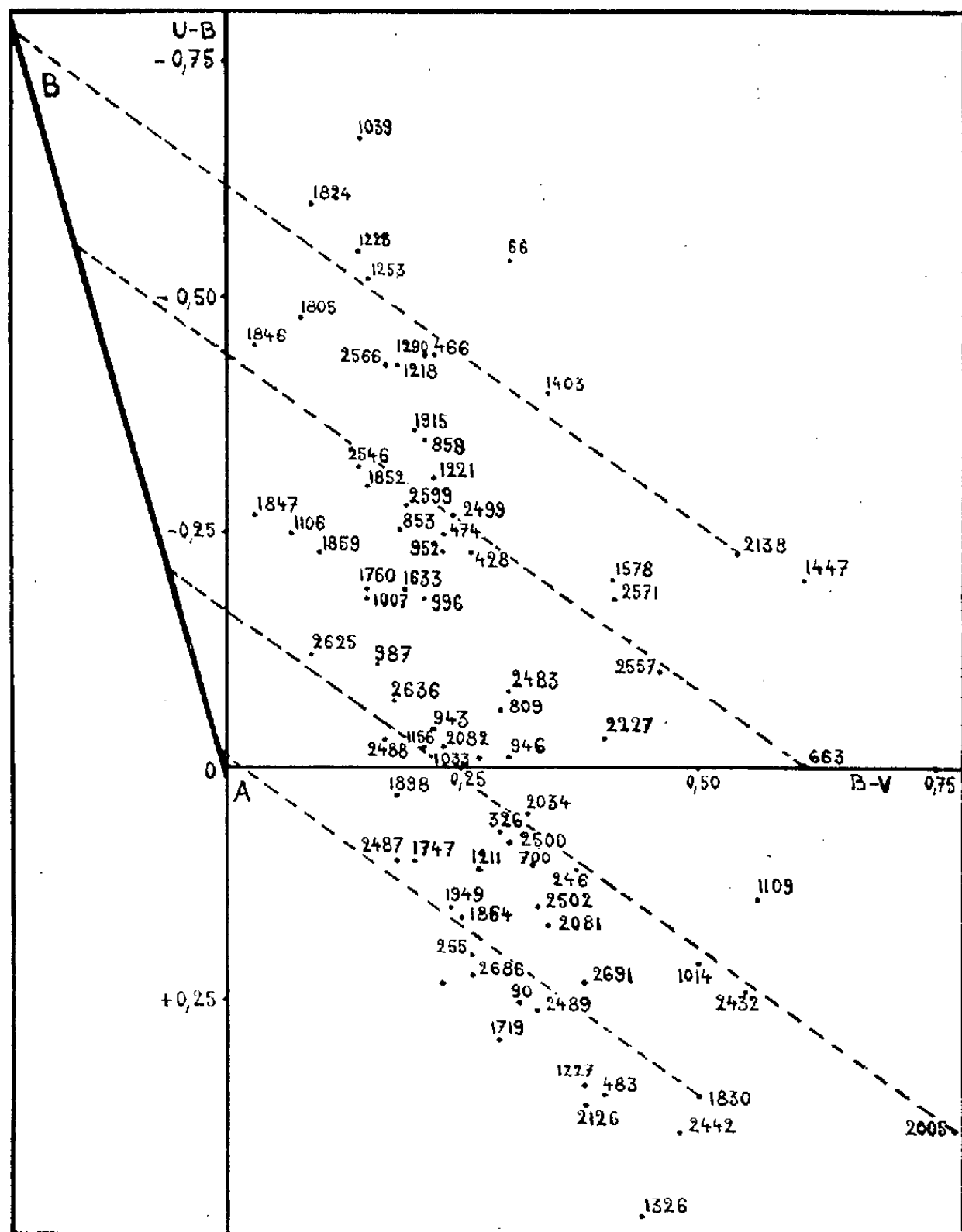


Fig. 1.

3. *Relation entre Q et B — V.* — On sait qu'à partir des indices de couleur $U - B$ et $B - V$, il est possible de calculer une certaine fonction Q ⁽¹⁾ indépendante du rougissement interstellaire et qui a pour expression, dans le cas des étoiles O, B et AO :

$$Q = (U - B) - 0,72(B - V).$$

Nous avons calculé Q pour chacune des étoiles étudiées dans la S. A. 49,

puis nous avons porté sur la figure 2 ces valeurs en fonction des indices B—V. Les points se répartissent également sur une surface limitée par les mêmes droites verticales d'abscisses 0,03 et 0,77 que sur la figure 1, et par les droites horizontales d'ordonnées 0,16 et —0,77. Si les étoiles n'étaient pas rougies, les points seraient groupés sur la droite AB. On peut donc lire

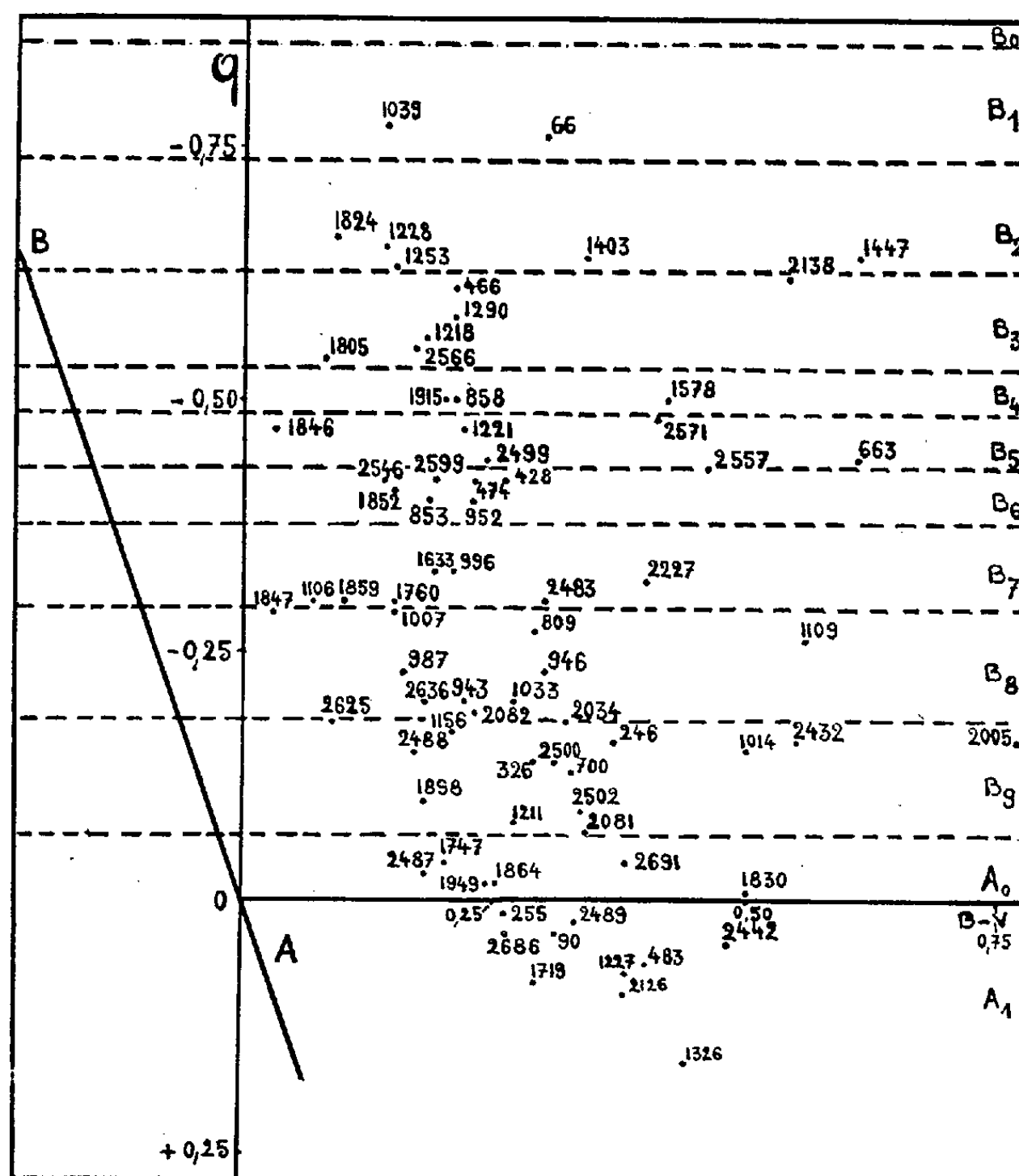


Fig. 2.

directement pour chaque étoile de la figure 2 l'excès de couleur visuel E_{B-V} exprimé en magnitudes : c'est la différence d'abscisses (B — V) entre le point figurant l'étoile rougie déplacé horizontalement vers la droite par rapport à AB et l'étoile non rougie située sur AB. Cet excès de couleur atteint 0,83 pour l'étoile n° B. S. D. 2005.

4. *Relation entre Q et le type spectral.* — La variation rapide de Q en fonction du type spectral, entre BO et AO, permet une détermination très précise du type spectral, à l'intérieur de la classe B, uniquement par la photométrie en trois couleurs ⁽¹⁾. Quand les mesures d'indices de couleur sont excellentes, la précision peut atteindre 0,05 classe. Par contre,

la discrimination sûre des classes de luminosité par la photométrie U. B. V. ne paraît pas possible.

Sur la figure 2, nous avons découpé le plan en bandes horizontales délimitées par les lignes parallèles en traits interrompus, correspondant à des valeurs déterminées de Q . Les étoiles situées dans chacune de ces bandes appartiennent aux types spectraux inscrits sur la partie droite de la figure. Les étoiles étudiées s'échelonnent de BI à AO; les quatre ou cinq points situés à la partie la plus inférieure de la figure concernent vraisemblablement des étoiles plus avancées que AO.

(¹) *Astroph. J.*, 117, 1953, p. 313.

(²) *Bergedorfer Spektral-Durchmusterung*, 3, p. 55.

(³) *Astroph. J.*, 117, 1953, p. 353.

(⁴) *Astroph. J.*, 117, 1953, p. 313.

PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Courbe d'Hugoniot de la silice vitreuse et cristallisation sous choc.* Note de M. JEAN VIARD, présentée par M. Gustave Ribaud.

La courbe d'Hugoniot de la silice vitreuse présente une discontinuité de pente vers 135 kb, indice du passage de l'état vitreux à une structure cristalline dans l'onde de choc.

Dancroft, Peterson et Minshall ⁽¹⁾ ont mis en évidence une transformation cristalline du fer soumis à un choc de 130 kb. Cette transformation se traduit par une discontinuité de la pente de la courbe d'Hugoniot.

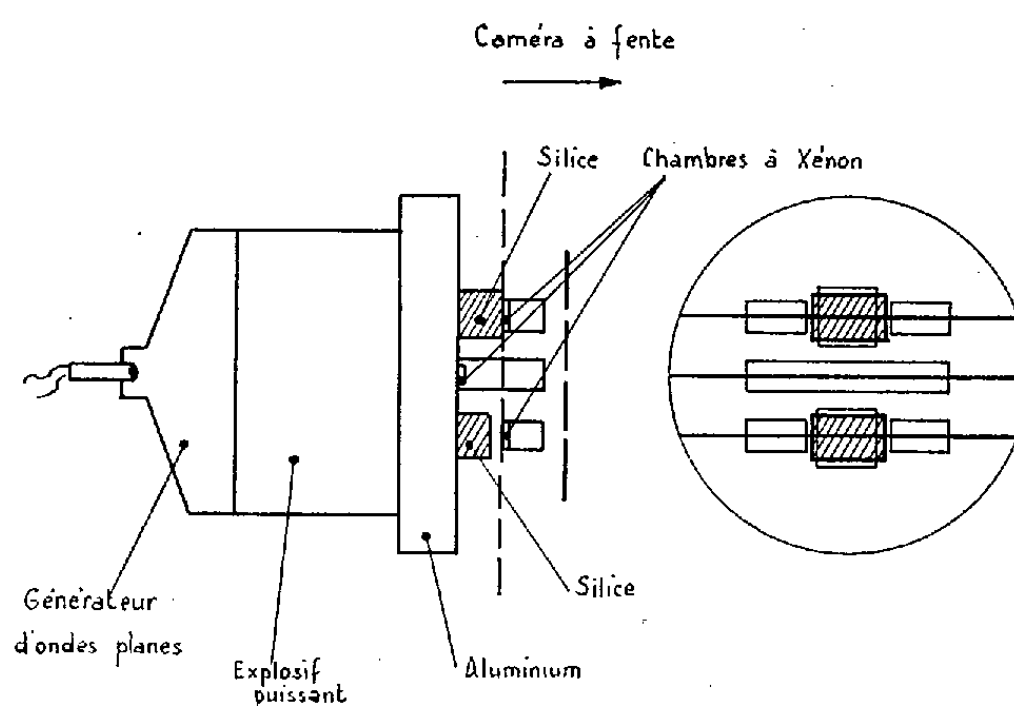


Fig. 1.

Fig. 2.

De même la courbe d'Hugoniot du bismuth, étudiée par Walsh, Rice, Mc Queen et Yarger ⁽²⁾ jusqu'à 450 kb se raccorde convenablement à la courbe de compression statique établie par Bridgman jusqu'à 100 kb et faisant apparaître une transformation cristalline vers 25 kb. La possibilité des transformations cristallines sous choc, en un temps inférieur à la microseconde, est donc bien établie. Il a paru intéressant d'étudier de ce point de vue un corps particulièrement riche en variétés cristallines comme la silice. Pour favoriser au maximum l'apparition de transformations sous l'action de la pression, nous sommes partis de la forme la moins dense, la silice vitreuse.

Dispositif expérimental. — La courbe d'Hugoniot peut s'obtenir à partir de la célérité de l'onde de choc D et de la vitesse matérielle u au moyen des formules classiques, valables pour un choc intense

$$P = \frac{1}{\rho_0} u D, \quad \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{D - u}{D}$$

(D , pression de choc; ρ_0 , volume spécifique initial; ρ , volume spécifique sous le choc).

On a mesuré la célérité de l'onde de choc et la vitesse matérielle dans des pastilles de silice vitreuse de densité 2,20 et d'indice de réfraction 1,4608 (à 19°,4 pour la raie D du sodium), attaquées par une onde de choc plane (à mieux de 0,05 μ s sur un diamètre de 60 mm) produite par un explosif puissant à base d'hexogène et ayant traversé une plaque d'aluminium.

La célérité du choc se détermine aisément par la mesure du temps que met l'onde de choc à traverser l'épaisseur de la pastille.

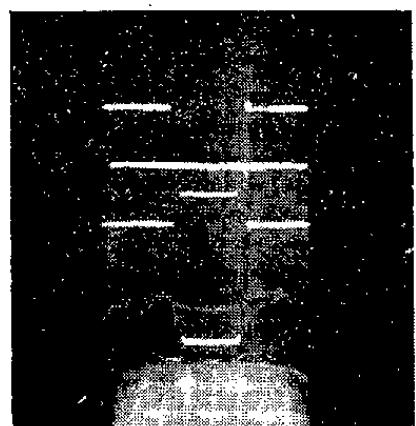


Fig. 3.

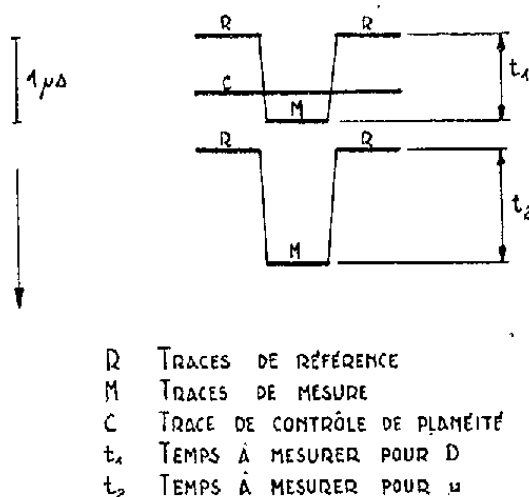


Fig. 4.

La vitesse matérielle s'obtient à partir de la vitesse de la surface libre de l'échantillon. On montre en effet ⁽³⁾ qu'à une très bonne approximation la vitesse de la surface libre est deux fois la vitesse matérielle.

La méthode de mesure dérive directement de celle décrite dans la référence ⁽²⁾, quoique notablement simplifiée. Le dispositif est schématisé sur les figures 1 et 2, les enregistrements sont reproduits aux figures 3 et 4.

Résultats. — Les résultats obtenus sont présentés sous forme de graphique. La figure 5 représente les résultats bruts des mesures de D et u. Les isochores et les isobares ont été représentées dans le plan (D, u). La célérité du choc et la vitesse matérielle croissent d'abord avec la pression du choc, puis à partir d'une pression de l'ordre de 130 à 140 kb, la célérité du choc décroît alors que la vitesse matérielle continue de croître.

La figure 6 représente la courbe d'Hugoniot. A la pression d'environ 135 kb, la pente de la courbe change brusquement. On retrouve donc un phénomène analogue à celui qui a été observé dans le fer ⁽⁴⁾.

On a reporté sur la courbe les points de compression statique jusqu'à 12 kb donnés par Sosman ⁽⁴⁾. Ces points se raccordent convenablement à la partie inférieure de la courbe d'Hugoniot.

Interprétation. — La température atteinte dans le choc peut se calculer en première approximation par la formule classique

$$C_v(T - T_0) = \frac{1}{2}(P_1 + P_0)(v_0 - v_1).$$

Le coefficient de dilatation de la silice vitreuse étant extrêmement faible, on peut écrire : $C_v = C_p$.

La référence (3) donne comme chaleur spécifique moyenne de la silice vitreuse entre 20 et 800° 0,254 cal/g. On en déduit que la température dans le choc est voisine de 760°C. La discontinuité de pente observée ne peut être attribuée à la fusion de la silice.

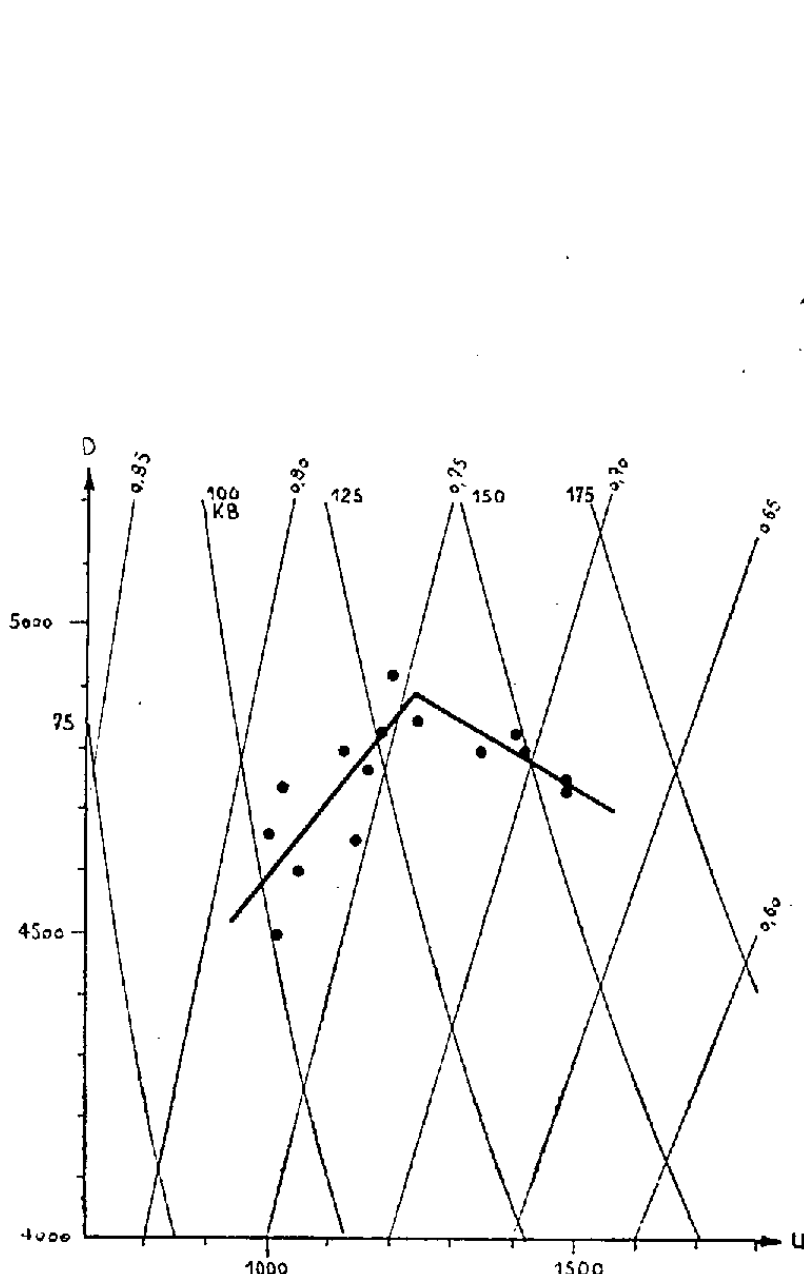


Fig. 5.

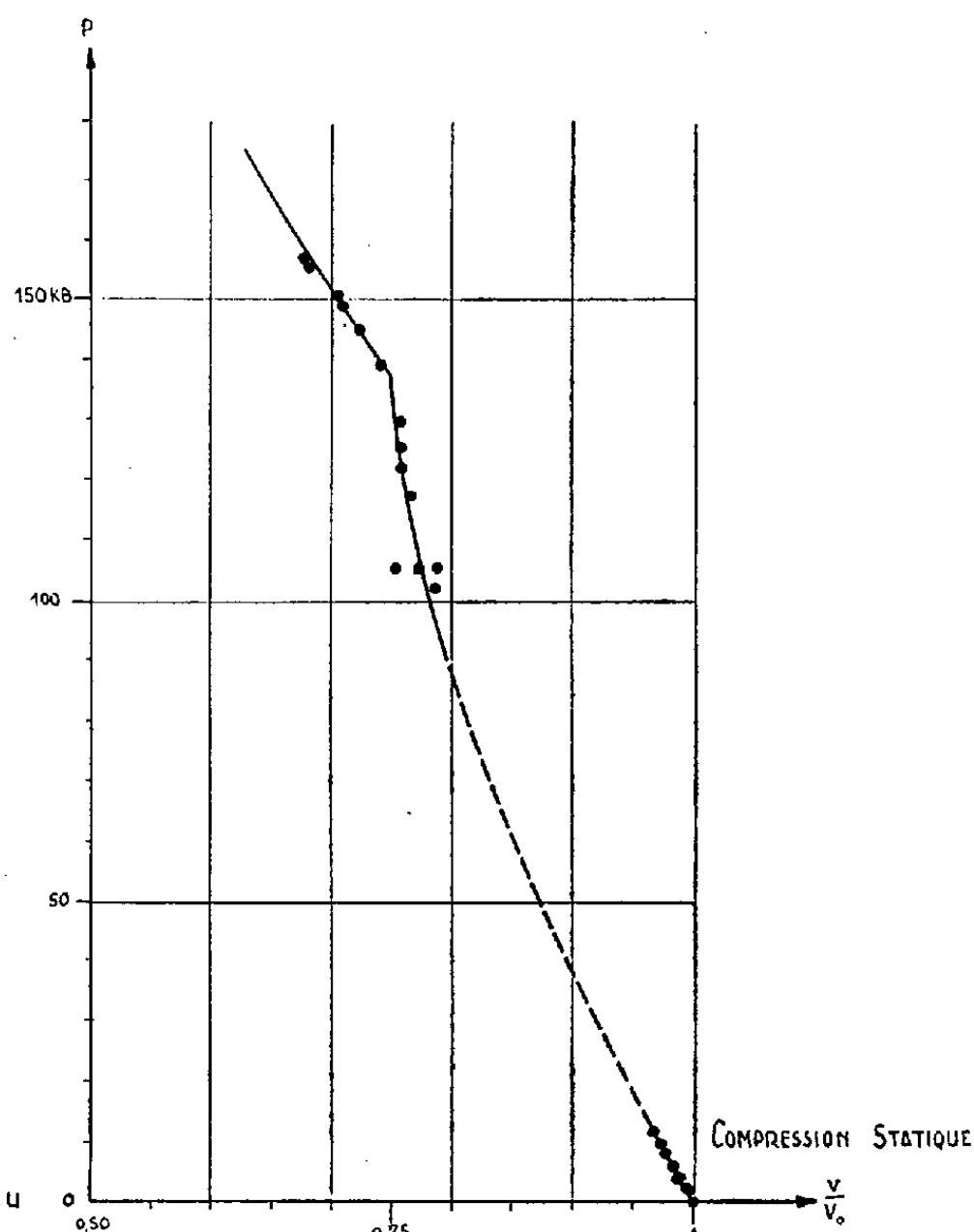


Fig. 6.

Il faut donc admettre qu'il y a formation d'une phase cristalline, sans qu'on soit en mesure de préciser actuellement s'il s'agit de quartz, de tridymite ou de cristobalite. A la pression ordinaire le domaine de stabilité de la tridymite commence à 867° et celui de la cristobalite à 1470°. La pression peut évidemment déplacer les limites de ces domaines, et en particulier permettre le passage à la forme tridymite dès 760°. Mais on sait par ailleurs que la dévitrification de la silice se fait par passage à la forme cristobalite. Enfin le quartz étant la variété la plus dense, il n'est pas exclu que ce soit cette forme qui apparaisse sous pression élevée. L'examen de débris de silice retrouvés après le tir, et l'étude de la compression du quartz devraient permettre de trancher la question.

(1) *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 291.

(2) *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 196.

(3) *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1544.

(4) R. B. SOSMAN, *The properties of silica*, Reinhold Pub. Corp., New York, 1927, p. 427.

(5) *Les hautes températures et leurs utilisations en chimie*, II, Masson, Paris, 1950, p. 936.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Intégration des constantes de vitesse par rapport à la température.* Note (*) de M. **PIERRE VALLET**, transmise par M. Paul Pascal.

Cette intégration se présente notamment dans l'interprétation des courbes masse-temps obtenues à la thermobalance lorsque la vitesse d'ascension de la température est constante. Elle n'a été effectuée que dans le cas de faibles élévations de température ⁽¹⁾.

Ce problème est repris de façon plus générale.

PREMIER CAS. — *La constante de vitesse suit la loi d'Arrhénius : $A e^{-E/RT}$.* — L'intégrale de cette fonction entre deux températures absolues T_0 et T quelconques, peut s'exprimer au moyen de la fonction

$$(1) \quad I(T) = \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT.$$

Si l'on effectue le changement de variable $z = E/RT$, on obtient $I = (E/R)J(z)$ en posant

$$(2) \quad J(z) = \int_z^\infty z^{-2} e^{-z} dz.$$

A. *Première méthode.* — En intégrant par parties, on peut exprimer (2) au moyen de la fonction $z^{-2} e^{-z}$ et de l'exponentielle intégrale. Malheureusement, les tables de cette fonction ne sont pas assez étendues pour les besoins des physicochimistes.

B. *Deuxième méthode.* — En intégrant (2) par parties successivement, de façon que l'exposant de z décroisse, on obtient l'équation de récurrence suivante :

$$(3) \quad J_{-n} = z^{-n} e^{-z} - n J_{-n-1},$$

en posant $J(z) = J_{-2}$ et, en général :

$$(4) \quad J_{-n} = \int_z^\infty z^{-n} e^{-z} dz,$$

n désignant un nombre entier quelconque au moins égal à 2.

En éliminant les intégrales intermédiaires, il vient

$$(5) \quad J(z) = z^{-2} e^{-z} [1 - 2! z^{-1} + \dots + (-1)^n (n-1)! z^{-n+2}] + (-1)^n n! J_{-n-1}.$$

Cette équation permet de calculer $J(z)$ à une approximation donnée avec un nombre de termes assez petit, lorsque z est suffisamment grand, supérieur à 30, par exemple.

Quand z est inférieur à 30, on calcule J de proche en proche, $J(z+h)$ à partir de $J(z)$, au moyen de l'équation suivante :

$$(6) \quad J(z+h) = J(z) - z^{-2} e^{-z} [1 - e^{-h} - 2! z^{-1} e^{-h} R_2 + 3! z^{-2} e^{-h} R_3 + \dots + (-1)^n (n+1)! z^{-n} e^{-h} R_{n+1} + \dots].$$

Ce développement en série alternée absolument convergent pour $|h| < z$ se déduit du développement en série de Taylor de $J(z+h)$ autour de $J(z)$, par regroupement de termes; R_{n+1} désigne le reste du développement en série entière de e^h limitée au terme $h^n/n!$, de rang $n+1$.

SECOND CAS. — *La constante de vitesse est de la forme : $a T^{1/2} e^{-E/RT}$.* — On calculera l'intégrale suivante :

$$(7) \quad K(T) = \int_0^T T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{RT}} dT.$$

A. *Première méthode.* — On effectue le changement de variable $w^2 = E/RT$ et l'on intègre deux fois de suite par parties. On trouve

$$(8) \quad K = \frac{2}{3} \left(\frac{E}{R} \right)^{\frac{3}{2}} \left[(w^{-2} - 2) w^{-1} e^{-w^2} + 4 \int_w^\infty e^{-w^2} dw \right].$$

L'intégrale figurant dans le crochet peut se calculer à l'aide de la « fonction d'erreur » mais les tables de cette fonction, ici encore, ont une étendue insuffisante pour les physicochimistes.

B. *Deuxième méthode.* — On effectue dans (7) le changement de variable $z = E/RT$ et l'on obtient $K = (E/R)^{3/2} M(z)$, en posant

$$(9) \quad M(z) = \int_z^\infty z^{-\frac{3}{2}} e^{-z} dz,$$

$M(z)$ a même forme générale que J_n mais ici $n = 5/2$. Le même procédé d'intégrations par parties répétées faisant décroître l'exposant de z , conduit à un type d'équation de récurrence semblable à (3), n étant majoré de $1/2$, soit

$$(10) \quad M_{-n-\frac{1}{2}} = z^{-n-\frac{1}{2}} e^{-z} - \left(n + \frac{1}{2} \right) M_{-n-1-\frac{1}{2}}.$$

De la suite d'équations analogues à (10), on tire l'expression de $M(z)$:

$$(11) \quad M(z) = z^{-\frac{5}{2}} e^{-z} \left[1 - \frac{5}{2z} + \frac{5 \cdot 7}{(2z)^2} - \frac{5 \cdot 7 \cdot 9}{(2z)^3} + \dots + (-1)^n \frac{5 \cdot 7 \dots (2n+3)}{(2z)^n} \right] \\ + (-1)^{n+1} \frac{5 \cdot 7 \dots (2n+5)}{2^{n+1}} M_{-n-\frac{1}{2}}.$$

Cette équation permet de calculer $M(z)$ avec un nombre acceptable de termes lorsque z est assez grand et avec une approximation donnée.

Pour des valeurs plus petites de z , on calcule M de proche en proche, $M(z+h)$ à partir de $M(z)$, en utilisant l'équation suivante, donnant la variation de M relative à l'accroissement h de z :

$$(12) \quad \Delta M(z) = -z^{-\frac{5}{2}} e^{-z} \left[1 - e^{-h} - \frac{5}{2z} e^{-h} R_2 + \frac{5 \cdot 7}{(2z)^2} e^{-h} R_3 + \dots \right. \\ \left. + (-1)^n \frac{5 \cdot 7 \cdot 9 \dots (2n+3)}{(2z)^n} e^{-h} R_{n+1} + \dots \right],$$

R_{n+1} ayant le même sens que dans l'équation (6).

TROISIÈME CAS. — La constante de vitesse est de la forme : $b T e^{-E/RT}$. — On devra calculer l'intégrale suivante :

$$(13) \quad N(T) = \int_0^T T e^{-\frac{E}{RT}} dT.$$

En effectuant le changement de variable (2) dans (13), il vient $N = (E/R)^2 J_{-3}$, avec

$$(14) \quad J_{-3} = \int_z^\infty z^{-3} e^{-z} dz$$

selon la notation (4). L'équation de récurrence (3), dans laquelle on fait $n=2$, donne immédiatement J_{-3} :

$$(15) \quad J_{-3} = \frac{1}{2} [z^{-2} e^{-z} - J(z)].$$

CALCUL NUMÉRIQUE DES TABLES. — Les équations (6) et (7) nous ont permis de calculer $J(z)$ de dixième en dixième entre $z=1$ et $z=50$ et pour les valeurs entières de z comprises entre 50 et 200. Les équations (11) et (12) nous ont de même permis de calculer $M(z)$ de dixième en dixième entre $z=1$ et $z=50$ et pour les valeurs entières de z comprises entre 50 et 100. Voici un extrait de ces tables :

z .	$J(z)$.	$M(z)$.	$z^{-2} e^{-z}$.
1.....	0,148 495 51	0,126 487 82	0,367 879 44
2.....	0,(1) 187 671 31	0,(1) 118 329 94	0,(1) 338 338 21
3... ..	0,(2) 354 730 84	0,(2) 187 025 98	0,(2) 553 189 65
4.....	0,(3) 799 557 31	0,(3) 370 636 49	0,(2) 114 472 74
5.....	0,(3) 199 293 81	0,(4) 835 092 09	0,(3) 269 517 88
10.....	0,(6) 383 024 05	0,(6) 116 511 72	0,(6) 453 999 30
20.....	0,(11) 470 242 82	0,(11) 102 891 36	0,(11) 515 288 41
30.....	0,(16) 976 556 46	0,(16) 175 620 49	0,(15) 103 973 59
40.....	0,(20) 253 153 02	0,(21) 395 656 44	0,(20) 265 522 14
50.....	0,(25) 742 356 66	0,(25) 104 002 10	0,(25) 771 499 94
100.....	0,(47) 364 782 14	0,(48) 363 019 02	0,(47) 372 007 60

Les nombres placés entre parenthèses indiquent le nombre de zéros à intercaler entre la virgule et le premier chiffre significatif qui la suit. On voit que $J(z)$ est de l'ordre de grandeur de $z^{-2} e^{-z}$; $M(z)$ est, de même, de l'ordre de grandeur de $z^{-5/2} e^{-z}$.

(*) Séance du 3 août 1959.

(1) P. VALLET, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 315; *Thèse*, Jouve et Cie, Paris, 1936 ou *Ann. Chim.*, 11^e série, 7, 1937, p. 298.

(Laboratoire de Physique de l'École Nationale d'Agriculture de Grignon et Institut de Recherches de la Sidérurgie.)

CHIMIE ORGANOSILICIQUE. — *Étude des effets inductifs entre l'oxygène et le silicium dans les éthers-oxydes organosiliciés.* Note (*) de MM. **RAYMOND CALAS**, **JACQUES VALADE** et M^{lle} **MARIE-LOUISE JOSIEN**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'effet inductif du silicium a été mis en évidence dans les éthers-oxydes organosiliciés par voie chimique et par spectrographie infrarouge.

La synthèse d'une série de silanes comportant une fonction éther-oxyde ⁽¹⁾, ⁽²⁾, de formule générale $R_3Si(CH_2)_nOR'$ avec $R = Cl, CH_3$ ou C_6H_5 , $R' = CH_3, C_2H_5, C_4H_9$ ou C_6H_5 , $11 \geq n \geq 0$, nous a permis d'effectuer une étude comparative de leurs réactivités.

Constantes des composés $(CH_3)_3Si(CH_2)_nOCH_3$.

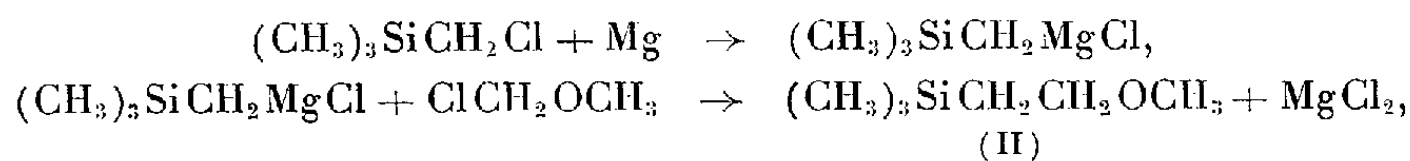
Composés.	É°C (mm).	n_D^{20} .	d_4^{20} .	R_M	
				calculé ⁽¹¹⁾ .	trouvé.
(I) ($n = 1$).....	85,5 (766)	1,3915	0,7546	36,68	37,19
(II) ($n = 2$).....	112,5 (760)	1,4037	0,7809	41,31	41,31
(III) ($n = 3$).....	139 (762)	1,4105	0,7907	45,94	45,79
(IV) ($n = 4$).....	157 (760)	1,4175	0,8125	49,56	50,57
(V) ($n = 5$).....	69-70 (16)	1,4208	0,8012	55,20	55,04
(VI) ($n = 6$).....	95 (19)	1,4250	0,8050	59,83	59,72
(VII) ($n = 11$).....	106 (0,5)	1,4393	0,8183	82,98	82,97

Nous avons montré, en particulier dans le cas où $R = R' = CH_3$ (voir tableau ci-dessus) que les éthers-oxydes siliciés réagissaient comme les éthers-oxydes carbonés avec les chlorures ou les anhydrides d'acides en présence de chlorure de zinc ⁽³⁾, avec rupture de la liaison $C-O-C$:



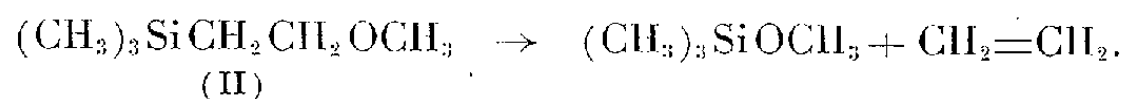
Mais, dans le cas où le nombre des atomes de carbone placés entre le silicium et l'oxygène est petit, on observe une seconde scission, au niveau du silicium ⁽¹⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾. Cette deuxième scission dépend essentiellement de l'effet inductif réciproque des atomes de silicium et d'oxygène : à partir de $n > 4$, la rupture de la liaison carbone-silicium n'a plus lieu ⁽⁷⁾.

D'autre part, au cours de la préparation du triméthylsilyl₁ méthoxy₂ éthane (II) obtenu par voie organomagnésienne :



nous avons observé sa dégradation durant la distillation sous pression normale. Après un chauffage de 5 h à 200°, on obtient 25 % d'un produit

qui a été identifié au triméthylméthoxysilane :



Nous avons obtenu un résultat comparable avec le triméthylsilyl, éthoxy₂ éthane qui présente une instabilité du même ordre et conduit au triméthyléthoxysilane.

La mise en évidence de cette dégradation a été possible grâce à l'emploi d'un appareil de chromatographie en phase vapeur qui a permis tout d'abord de déceler la présence dans le distillat d'un autre constituant, puis son identification. Les échantillons de référence des triméthylméthoxy- et triméthyléthoxysilanes ont été préparés suivant la technique de R. O. Sauer ⁽⁸⁾. Ces résultats sont en accord avec les remarques faites à propos d'autres dérivés organosiliciés possédant un groupement négatif en β du silicium : l'effet inductif très important exclut la plupart des réactions et quelquefois même la synthèse de ce type de molécule.

La stabilité thermique des homologues supérieurs est satisfaisante.

Les spectres infrarouges des composés (I) à (VII) correspondant à $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ et 11 (*cf.* tableau) ont été enregistrés entre 665 et 1300 cm^{-1} à l'état dissous dans le sulfure de carbone sur un spectromètre Perkin-Elmer simple faisceau modèle 112* armé d'un prisme de NaCl.

Les spectres de l'oxyde de méthyle et de diméthyl-5,5 hexyle (VIII), molécule analogue aux précédentes mais ne contenant pas de silicium ⁽⁹⁾, de l'oxyde de méthyle et de butyle (IX), molécule non ramifiée et celui du triméthylchlorométhylsilane (X) ne présentant pas de groupement éthéroxydique ont été également enregistrés dans les mêmes conditions.

La comparaison de ces différents spectres, dont l'étude complète sera publiée ultérieurement, permet de faire correspondre au groupement méthoxyle la bande située à 1119 cm^{-1} pour les deux composés (VIII) et (IX) ne contenant pas de silicium et les bandes situées à 1105 cm^{-1} dans (I), 1107 cm^{-1} dans (II), 1118 cm^{-1} dans (III), (IV), (V), (VI) et (VII), pour les composés siliciés. En première approximation, cette absorption peut être attribuée à la vibration de valence antisymétrique C—O—C du groupe d'atomes terminal —CH₂—O—CH₃ ⁽¹⁰⁾.

L'abaissement de fréquence observé pour (I) et (II) paraît bien en relation avec l'influence de l'atome de silicium : quand trois atomes de carbone sont intercalés entre le silicium et l'oxygène, cette influence disparaît.

En résumé, l'étude des éthers-oxydes siliciés du type $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ nous a permis de mettre en évidence dans ces molécules l'effet inductif du silicium. Celui-ci se manifeste par l'instabilité thermique du terme pour lequel $n = 2$; il s'atténue puis cesse de provoquer une réaction anormale avec les chlorures et les anhydrides d'acides pour $n > 4$ et paraît respon-

sable de l'abaissement de la fréquence ν C—O—C observé dans le spectre infrarouge des deux premiers termes. L'ensemble de ces résultats est en accord avec les variations observées dans les constantes d'ionisation des acides organosiliciés $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ⁽¹²⁾.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) R. CALAS, N. DUFFAUT et J. VALADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 790.

(2) J. VALADE et R. CALAS, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 386.

(3) M. DESCUDE, *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 1129.

(4) N. DUFFAUT, J. VALADE et R. CALAS, *XIV^e Congrès international de Chimie pure et appliquée*, Zurich, 1955, Volume des résumés, p. 307.

(5) R. CALAS et J. VALADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 282.

(6) R. CALAS et J. VALADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 919.

(7) R. CALAS et J. VALADE, *XV^e Congrès international de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957, Volume des résumés, p. 114.

(8) R. O. SAUER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1707.

(9) L'étude des éthers-oxydes du type $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{OR}$ fera l'objet d'une Publication ultérieure.

(10) J. LECOMTE, *Hand. Phys.*, 26, p. 556, Springer Verlag, 1958.

(11) E. L. WARRICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2455.

(12) P. D. GEORGE, M. PROBER et J. R. ELLIOTT, *Chem. Rev.*, 56, n° 6, 1956, p. 1161.

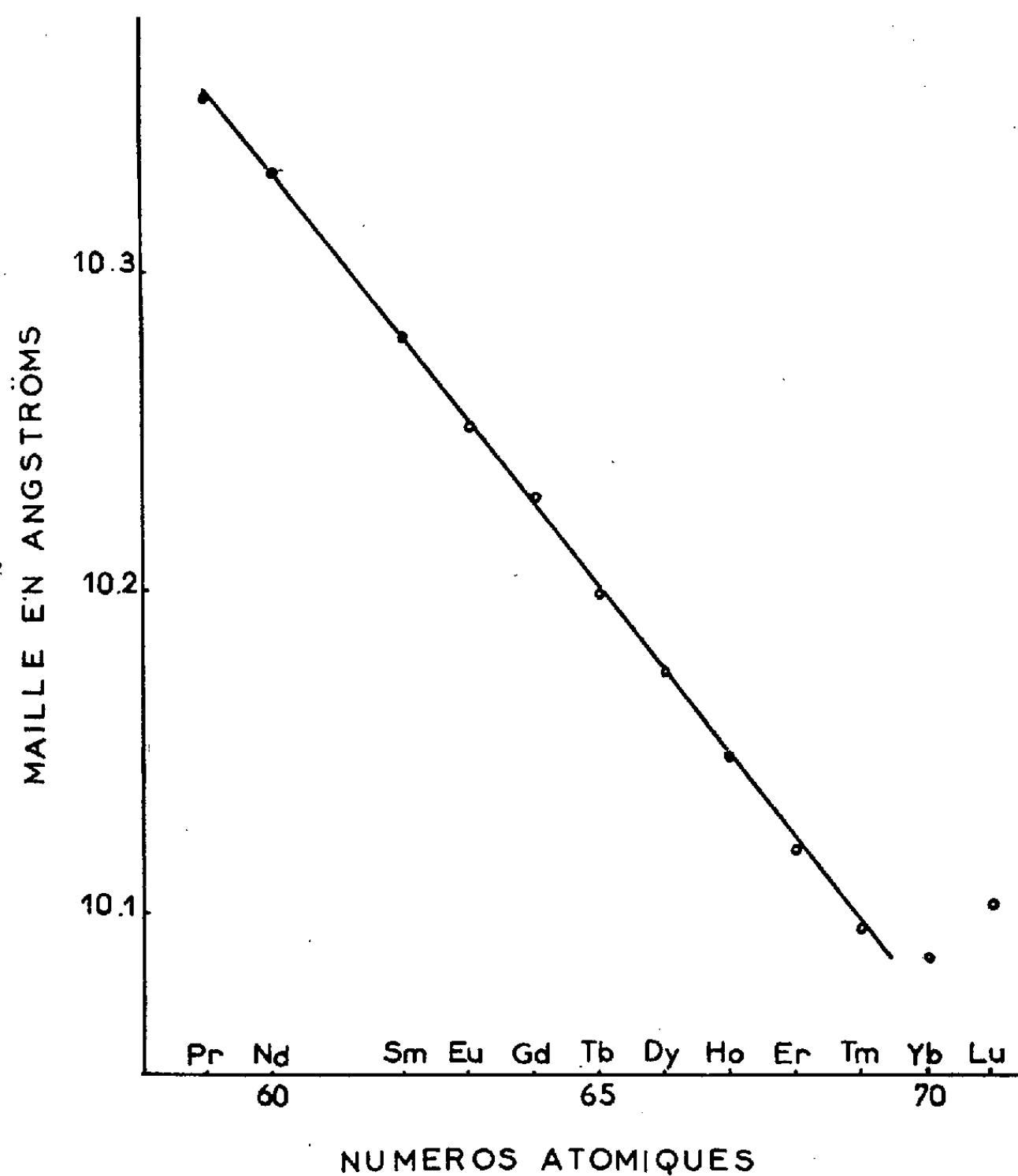
(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences, Bordeaux.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Pyrochlores de terres rares et du ruthénium.*

Note (*) de MM. **FÉLIX BERTAUT**, **FRANCIS FORRAT** et M^{me} **MARIE-CLAIRE MONTMORY**, transmise par M. Louis Néel.

Résultats des mesures des paramètres cristallographiques de la série des pyrochlores $T_2Ru_2O_7$ où T est une terre rare ou Y.

La structure des pyrochlores $A_2B_2O_7$ [groupe $Fd3m(O_h^7)$] présente de grandes analogies avec la structure bien connue de UO_2 ou U_4O_8 (type CaF_2) dont on peut la dériver en enlevant un ion oxygène sur huit. Les sites A sont occupés par de gros ions ayant huit voisins O aux sommets d'un cube



légèrement déformé. Les sites B occupés par de petits ions ont six voisins aux sommets Y d'un octaèdre déformé qui, en gros, provient d'un cube auquel on a enlevé deux atomes d'oxygène selon une diagonale spatiale. Celle-ci reste axe ternaire de l'octaèdre. La série de pyrochlores $T_2Ti_2^{4+}O_7$ ($T = La, Nd, Sm, Gd, Yb$ et Y) a été préparée par R. S. Roth (¹).

Dans cette Note nous donnons les premiers résultats d'une étude de séries isomorphes, basée sur l'analogie des rayons ioniques des métaux de transition ($3d$) et des métaux de transition ($4d$) et ($5d$). En effet, Ru^{4+} et Ir^{4+} ayant des rayons ioniques voisins de celui de Ti^{4+} , on peut prévoir une série de composés du type pyrochlore $\text{T}_2\text{B}_2\text{O}_7$, où $\text{B} = \text{Ru}$ et Ir , T étant une terre rare ou Y . Nous décrivons ici la série $\text{T}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Le tableau résume les paramètres de la maille cubique ainsi que les densités mesurées aux rayons X.

Dans la figure on a porté en ordonnées, la maille en angströms et en abscisse le nombre atomique Z . La diminution quasi linéaire du paramètre a , au fur et à mesure que le nombre d'électrons $4f$ augmente, illustre bien la « contraction des lanthanides » (²). Les paramètres des composés isomorphes $\text{T}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (¹) se placent sur une droite sensiblement parallèle.

Le domaine de stabilité des pyrochlores $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, dépend évidemment des rayons ioniques r_A et r_B . Lorsque r_A/r_B dépasse une valeur critique, ou bien des distorsions de la structure pyrochlore ont lieu [$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est un pyrochlore déformé, cf. (¹)] ou bien la structure devient instable, et d'autres phases sont observées. C'est ainsi qu'avec La_2O_3 et RuO_2 nous avons obtenu une phase pérovskite. (Nous décrirons ultérieurement les pérovskites formées avec les oxydes tri- et tétravalents de la série de Pd et Pt).

Nos diagrammes de pyrochlores $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ sont nets tandis que au fur et à mesure que Z augmente les raies deviennent très larges. Nous ignorons pour l'instant si la largeur de raies est due à un défaut de stœchiométrie ou à une déviation de la symétrie cubique.

Paramètres des pyrochlores $\text{Ru}_2\text{T}_2\text{O}_7$.

(T, terre rare + yttrium.)

T.	Poids moléculaire (g).	Maille (a en Å).	Densité (g/ml).
Y.....	482,04	10,14 ₄	6,13
Pr.....	596,04	10,35 ₅	7,13
Nd.....	602,74	10,33 ₁	7,26
Sm.....	615,06	10,28 ₀	7,52
Eu.....	618,2	10,25 ₂	7,60
Gd.....	628,0	10,23 ₀	7,79
Tb.....	632,6	10,20 ₀	7,92
Dy.....	639,12	10,17 ₅	8,06
Ho.....	644,08	10,15 ₀	8,18
Er.....	648,6	10,12 ₀	8,31
Tm.....	653,0	10,09 ₆	8,43
Yb.....	660,28	10,08 ₇	8,54
Lu.....	664,18	10,10 ₃	8,55

Des mesures paramagnétiques préliminaires effectuées entre 300 et 900° C sur $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ et $\text{Ho}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ permettent de déterminer une cons-

tante de Curie qui, après déduction de la contribution théorique des ions Gd^{3+} ou Ho^{3+} , donne pour Ru^{4+} une constante de Curie égale à 1,25 : cette valeur est bien inférieure à la valeur $C = 3$ correspondant à un état d^4 avec $g = 2$ et $j = 2$.

Des mesures magnétiques plus complètes seront publiées ultérieurement en collaboration avec MM. Aléonard et Pauthenet. Nous y rapporterons également nos résultats de synthèse de pyrochlores $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ où T = terre rare ou Y et B = V^{4+} , ou Ir^{4+} .

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(¹) *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 56, 1956, p. 17.

(²) E. F. BERTAUT et F. FORRAT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 96.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.)

PALÉONTOLOGIE. — *Sur de nouveaux Mollusques d'eau douce découverts dans le « Continental intercalaire » du Sahara central.* Note de M. ALBERT F. DE LAPPARENT et M^{lle} DENISE MONGIN, transmise par M. Pierre Pruvost.

On signale la découverte par divers géologues de huit espèces de Lamellibranches et de six espèces de Gastéropodes d'eau douce, dans le Crétacé inférieur du Sahara central. Plusieurs de ces Mollusques, appartenant à des espèces nouvelles et même à des genres nouveaux, seront nommés et figurés dans une publication ultérieure.

On a fait connaître en 1954 une douzaine d'espèces de Lamellibranches d'eau douce ⁽¹⁾, récoltés antérieurement dans le Continental intercalaire du Sahara par divers géologues au cours de leurs prospections. Depuis cette date, de nouvelles découvertes de Mollusques continentaux, des Lamellibranches et aussi, pour la première fois, des Gastéropodes, ont été faites au Sahara. Plusieurs de ces Mollusques appartiennent à des espèces nouvelles ou même à des genres nouveaux; ils seront décrits et figurés par l'un de nous dans un travail en préparation. Mais nous voulons signaler dans la présente Note l'intérêt de ces documents paléontologiques, provenant d'une dizaine de localités du Sahara central.

1. *Les Desertella de Fort-Flatters.* — Les coquilles de *Desertella foureaui* Munier-Chalmas ⁽²⁾ sont toujours d'une extrême abondance : on en a rapporté récemment 5 kg. Leur gisement exact, découvert par J. Lefranc ⁽³⁾, est restreint à quelques centaines de mètres carrés; il est situé immédiatement au Sud du terrain d'aviation de Fort-Flatters, derrière un cordon de dunes. Il est jusqu'ici unique dans le Sahara et correspond sans doute à un lac où prospéraient ces curieux Bivalves. Les coquilles ferrugineuses sont en place dans une argile verte; on les récolte à même le sol, après qu'elles ont été dégagées par la déflation.

Dans le même gisement, on a trouvé de nombreux fragments de *Margaritana mycetopoïdes* (Newton) (non *Mutela*), d'autres morceaux d'Unionidés à grosses côtes (espèce probablement nouvelle ?), un spécimen de « *Unio* » *crosthwaitei* Newton, enfin un petit Gastéropode, sans doute une nouvelle espèce de *Douvilleia* Bayle, genre non encore signalé dans le Crétacé inférieur.

2. *Nouveaux Lamellibranches du Niger.* — Le gisement du Mont Iguallala a fourni, outre les Mollusques précédemment étudiés ⁽¹⁾, des coquilles incomplètes d'un grand Bivalve, sûrement nouveau en raison de sa taille exceptionnelle (20 cm environ).

Une quarantaine d'exemplaires de Lamellibranches, conservés avec leur deux valves, ont été trouvés à In Amatou, dans la région d'In Abangarit; ils nous ont été confiés en 1959 par M. C. Blanguernon. Ces fossiles constituent une espèce nouvelle et un genre nouveau, appartenant probablement, d'après la formule dentaire, à la famille des Désertillidés.

Dans la même région, au Sud-Est d'In Afer, une autre espèce nouvelle du même genre avait été recueillie par l'un de nous en 1953; mais sa détermination avait été mise en attente.

Au Nord du Tamesna, dans le secteur d'In Tedreft, les géologues Kieken, Nyssen et F. Gautier découvraient en 1958 de curieuses coquilles, qui n'étaient pas déterminables sur quelques échantillons brisés. En 1959, A. Cornet, G. Busson, L. Lessart et A. F. de Lapparent furent conduits sur le point fossilifère par F. Gautier et rapportèrent un matériel abondant. Il s'agit d'un genre nouveau, possédant une charnière voisine de celle du genre *Diplodon* Spix, Naïade vivant actuellement en Amérique du Sud. Les mêmes géologues trouvèrent un autre point fossilifère à 20 km au Sud-Ouest du premier; ils y ont recueilli six échantillons de « *Unio* » cf. *planus* Roemer et un grand fragment de « *Unio* » *valdensis* Mantell, tous deux connus dans le Wealdien d'Europe.

3. *Les Paludines d'Alrar.* — Dans la série d'In Akhamil, à 17 km au Sud d'Alrar ⁽¹⁾, A. F. de Lapparent et G. Busson trouvèrent en 1958 un calcaire lacustre blanc et rose, contenant plusieurs dents rostrales du Poisson *Onchopristis numidus* Haug, et pétri de Gastéropodes. Il s'agit de moules internes de *Viviparus* (= *Paludina*), de grande taille; mais l'espèce ne paraît pas déterminable.

4. *Les gros Gastéropodes du Tanezrouft.* — Marcel Bourgeois avait découvert l'an dernier, tout au Sud du Tanezrouft, un gisement très localisé de grosses coquilles, dans les grès et conglomérats du Continental intercalaire, un peu à l'Ouest d'Aït Nafane (Soudan). Le gisement, visité en 1959 par M. Bourgeois, A. Cornet, G. Busson et A. F. de Lapparent, a livré une vingtaine d'exemplaires très fragiles, dont plusieurs ont conservé la coquille silicifiée et dont un montre l'ombilic en bon état. Ils représentent des *Pila* Röding (= *Ampullaria* Lmk.), genre vivant actuellement dans les fleuves en Afrique et à Madagascar. Des *Ampullaria* avaient été sporadiquement signalés dans le Crétacé inférieur de l'Aube (Leymerie), le Crétacé supérieur de Provence (Roule) et d'Amérique (Yen); mais en Afrique ils ne faisaient une apparition sûre que dans l'Éocène ⁽²⁾. Les voilà donc maintenant reconnus dans le Crétacé inférieur du Sahara.

Le gisement à Dinosauriens de Tikarkas ⁽³⁾, situé à 115 km au Nord-Ouest de Tessalit (Soudan), a fourni en 1959 à G. Busson, A. Cornet et A. F. de Lapparent de gros Gastéropodes : 80 exemplaires ont été ramassés sur quelques mètres carrés. Bien qu'on ait seulement des moules internes, souvent très abîmés, on doit y distinguer trois formes différentes. Les unes peuvent représenter des *Nerita* de grande taille, les autres des coquilles de *Ampullaria* déformées par la fossilisation, les dernières peut être une forme nouvelle de *Ampullaria* carénée comme certaines espèces d'Amérique du Sud.

5. *Les grands Gastéropodes du Hoggar.* — Dans la région de Sérouenout, P. Bordet ⁽⁴⁾ avait reconnu un affleurement de Continental intercalaire

et il y signalait, dans l'Oued Ounane, de curieuses traces spiralées révélant peut-être (?) des Mollusques. Des documents plus certains ont été découverts par J.-M. Rémy ⁽⁸⁾ dans les mêmes niveaux, plus au Sud-Ouest. Ce sont des restes abondants de grands Gastéropodes, qu'il n'a pas été possible d'extraire des grès friables. D'après les observations faites sur le terrain, ils seraient différents des formes signalées dans les autres gisements.

Conclusion. — Ce sont donc désormais au total plus de deux douzaines d'espèces de Mollusques d'eau douce, Lamellibranches et Gastéropodes, qui se révèlent avoir vécu au Sahara central pendant que se formaient les dépôts du Continental intercalaire. Le fait le plus remarquable qui ressort de l'étude préliminaire de ces fossiles réside dans l'endémisme des espèces et même des genres dans chaque localité.

En outre, on doit penser que le Sahara central a connu, pendant le Crétacé inférieur, un climat semi-désertique, régnant sur une région qui comportait des lacs et des cours d'eau temporaires et violents. Les Mollusques dulcicoles qui ont peuplé ces cours d'eau y ont donné des mutations capables de résister à des périodes de sécheresse, grâce à leur opercule pour les Gastéropodes ou grâce à leur coquille épaisse et à dents puissantes pour les Lamellibranches. Ceux-ci pouvaient fermer hermétiquement leurs valves, quand ils étaient obligés de s'enfoncer dans la boue en attendant le retour des pluies ⁽⁹⁾.

⁽¹⁾ D. MONGIN, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 771.

⁽²⁾ E. HAUG, *Documents scientif. mission Foureau-Lamy*, 1905, p. 779.

⁽³⁾ J. LEFRANC, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1950, p. 202.

⁽⁴⁾ Cf. A. F. DE LAPPARENT, *Bull. Inst. Rech. sahar.*, XVII, 1958, p. 216.

⁽⁵⁾ P. JODOT, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, n° 17, 1953, p. 97.

⁽⁶⁾ R. KARPOFF, R. LAVOCAT et S. ROUAIX, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1954, p. 11.

⁽⁷⁾ P. BORDET, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, n° 5, 1955, p. 30.

⁽⁸⁾ J.-M. RÉMY, *Thèse sciences*, Paris, 1959, p. 43.

⁽⁹⁾ Cf. T. C. YEN, *Bull. geol. Soc. Amer.*, 58, 1947, p. 293.

BIOLOGIE ANIMALE. — *Contribution à l'étude de la neuro-sécrétion chez les Lumbricidæ*. Note de MM. JEAN MICHON et FRANÇOIS ALAPHILIPPE, transmise par M. Albert Vandel.

Des cellules neuro-sécrétrices de types *a* et *b* sont décrites chez trois nouvelles espèces de *Lumbricidæ* et des *cellules d* signalées dans les ganglions infra-œsophagiens de l'une d'elles. La neuro-sécrétion persiste pendant la diapause qui est interprétée comme un stade d'activité particulière.

Quatre *Lumbricidæ* seulement à notre connaissance, *Lumbricus terrestris*, *L. rubellus*, *Allolobophora longa* et *Eisenia fætida* ont fait l'objet d'études concernant le neuro-sécrétion de la part de Schmidt ⁽¹⁾, Harms ⁽²⁾, Brandenburg ⁽³⁾, H. Herlant-Meewis ⁽⁴⁾, Hubl ⁽¹⁰⁾.

Au cours d'une première série de recherches, nous avons examiné à ce point de vue trois autres espèces. Les animaux ont été fixés à la fin de la « phase pré-clitellaire » ⁽⁵⁾ de leur développement par le liquide de Halmi. La mise en évidence des produits de neuro-sécrétion a été faite en utilisant la fuchsine-paraldéhyde de Gabe et l'hématoxyline chromique-phloxine de Gomori. Les deux techniques nous ont donné des résultats identiques.

Chez *Allolobophora chlorotica* Sav., les ganglions cérébroïdes renferment de nombreux péricaryones neuro-sécréteurs. Rares dans la région antérieure, ils deviennent plus nombreux dans la région moyenne et abondants dans la région postérieure. Leur situation à la périphérie des ganglions cérébroïdes, dans leur région postéro-dorsale correspond à ce que Harms a décrit ailleurs sous le nom de « Cerebral Organ ». On les distingue aisément grâce à leur forte colorabilité des péricaryones ordinaires au milieu desquels ils se trouvent. Il faut mentionner cependant que, parmi ces derniers, certains présentent quelques rares inclusions fuchsinophiles dans leur cytoplasme. On peut voir là l'indice de cette possibilité de légère activité neuro-sécrétrice signalée chez diverses Annélides par Clark ⁽⁶⁾, H. Herlant-Meewis ⁽⁴⁾ et Hagadorn ⁽¹¹⁾ pour qui cette catégorie de péricaryones constitue les neurones « typiques » du cerveau, ou encore et mieux selon nous, les cellules Δ .

Ces éléments mis à part, les vrais péricaryones neuro-sécréteurs des ganglions cérébroïdes se présentent sous deux aspects bien distincts qui permettent de les assimiler à deux des types fondamentalement décrits chez les Néréidiens par B. Scharrer ⁽⁷⁾ et Schaefer ⁽⁸⁾. On peut reconnaître, comme chez les autres *Lumbricidæ* antérieurement étudiés par les auteurs, des *cellules a* caractérisées par une sécrétion abondante, en flaqes intensément colorées, emplissant la totalité du cytoplasme, un peu à la façon d'une laque. Périphériques, de forme ovoïde ou allongée, parfois piriformes, elles présentent un noyau vésiculaire, excentrique, avec un nucléole central bien colorable. Très différentes sont les *cellules b*, à situation plus

interne, plus grosses, à noyaux plus volumineux, dont la caractéristique essentielle est l'aspect granuleux du produit de sécrétion, souvent concentré autour du noyau. Les éléments du premier type apparaissent seuls dans la région antérieure du cerveau. Ils coexistent ensuite avec ceux du second type dans les régions moyenne et postérieure de l'organe où ils sont les plus abondants.

Le transport des substances élaborées semble pouvoir se faire à la fois par voie axonale, car on observe la pénétration des produits électivement colorés dans le cône d'implantation de l'axone, et par voie sanguine. On est frappé en effet par l'abondance et la taille des vaisseaux sanguins qu'on trouve non seulement autour de la gaine périneurale, mais encore entre les cellules neuro-sécrétrices et les cellules Δ où ils forment un réseau extrêmement développé dont il ne reste plus que de rares capillaires dans le neuropilème qui occupe le centre des ganglions cérébroïdes. Ce dispositif semble propre à faciliter le passage dans le sang des produits formés. Il serait assimilable à ce que Knowles et Carlisle ⁽⁹⁾ ont décrit sous le nom de « neurohæmal organ ».

Dans les ganglions infra-œsophagiens, existent des cellules de types *a* et *b*. L'existence de cellules neuro-sécrétrices dans cette partie du système nerveux avait été contestée par Hubl ⁽¹⁰⁾ chez les animaux normaux des espèces qu'il a étudiées, et affirmée au contraire par Brandenburg ⁽³⁾ chez *Lumbricus terrestris*. De plus, nous y avons observé, pour la première fois chez les *Lumbricidæ*, des éléments correspondant au quatrième type de cellules neuro-sécrétrices définies chez les Néréidiens, les *cellules d*. Elles sont caractérisées en effet par leur structure vacuolaire, avec plusieurs vacuoles, par la colorabilité du cytoplasme suivant les méthodes employées ainsi que par leur taille relativement grande. Par contre, nous n'avons pu déceler de produits colorables dans les connectifs péri-œsophagiens. Dans les premiers ganglions de la chaîne ventrale, ils sont absents ou peuvent exister parfois dans de rares *cellules b*. Leur présence est intéressante, Brandenburg ⁽³⁾ prétendant en effet que les cellules neuro-sécrétrices peuvent exister dans toutes les régions du système nerveux.

Les deux autres *Lumbricidæ* étudiés conduisent aux mêmes résultats d'ensemble. Parmi les différences de détail, signalons dans les ganglions cérébroïdes de *Dendrobæna subrubicunda* Eisen, la prédominance assez nette des cellules de type *a*, plus petites, sur celles de type *b*, alors qu'on constate l'inverse chez *Eisenia rosea* Sav. Dans les ganglions infra-œsophagiens de ces deux espèces, nous n'avons pas retrouvé les cellules de type *d* mentionnées ci-dessus.

Dans une deuxième série de recherches, nous avons étudié la neuro-sécrétion pendant la diapause. Chez deux espèces amphodynates ⁽²⁾, *Allolobophora chlorotica* Sav. et *A. terrestris* Sav. forme *typica*, nous avons provoqué expérimentalement la diapause, selon la méthode mise au point par l'un de nous ⁽³⁾, à la fin de la phase pré-clitellaire et examiné

la neuro-sécrétion dans les mêmes conditions que ci-dessus. La structure histologique du système nerveux des animaux en expérience a été comparée à celle de témoins. Pour les deux espèces, nous avons constaté dans les ganglions cérébroïdes la persistance de la neuro-sécrétion avec la même intensité et les mêmes caractères essentiels. Nous signalerons seulement la prédominance des cellules du type *b* et la richesse de la vascularisation intraneurale qui reste aussi remarquable. Dans les ganglions infra-œsophagiens d'*Allolobophora chlorotica* persistent également les cellules de type spécial rencontrées chez les individus normaux. Ces observations confirment l'hypothèse émise ⁽²⁾ d'après laquelle la diapause loin d'être un stade de repos total correspondrait à une période d'activité particulière dont la nature reste encore à préciser.

(¹) SCHMIDT, *J. Exp. Zool.*, 104, 1947, p. 365-373.

(²) HARMS, *Arch. Entw.*, 143, 1948, p. 332-346.

(³) BRANDENBURG, *Naturwiss.*, 49, 3, 1956, p. 453.

(⁴) H. HERLANT-MEEWIS, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belgique*, 87, 1, 1956-1957, p. 151-185.

(⁵) MICHON, *Thèse*, Poitiers, 1954.

(⁶) CLARK, *Quart. J. Micr. Sc.*, 96, 4, 1955, p. 545-565.

(⁷) B. SCHARRER, *Zool. Anz.*, 113, 1936, p. 299-302.

(⁸) SCHAEFER, *Zool. Anz.*, 125, 1939, p. 195-202.

(⁹) KNOWLES et CARLISLE, *Biol. Rev.*, 31, 1956, p. 396-473.

(¹⁰) HUBL, *Arch. Entw.*, 149, 1956, p. 73-87.

(¹¹) HAGADORN, *J. Morphol.*, 102, 1, 1958, p. 55-89.

GÉNÉTIQUE. — *Inactivation et mutation des facteurs génétiques de l'acide désoxyribonucléique du pneumocoque par l'ultraviolet et par l'acide nitreux.*
 Note de M^{lle} **ROSE M. LITMAN** ⁽¹⁾ et M^{me} **HARRIETT EPHRUSSI-TAYLOR**,
 présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'inactivation et la mutation, *in vitro*, de trois facteurs génétiques de l'ADN du pneumocoque par le rayonnement ultraviolet et le HNO_2 ont été étudiées. Les deux agents inactivent différemment les trois marqueurs, mais seul le HNO_2 exerce une action mutagène.

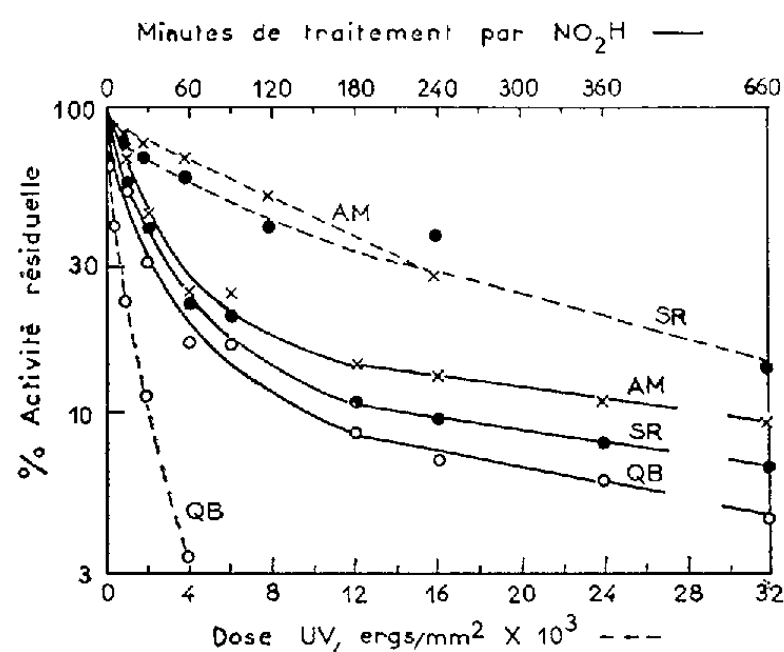
Le phénomène de la transformation héréditaire offre la possibilité d'étudier le matériel génétique de certaines espèces bactériennes à l'échelle moléculaire. En effet, les déterminants génétiques d'une lignée donnée peuvent être extraits sous forme d'un acide désoxyribonucléique (ADN) et introduits dans le génome des bactéries d'une autre lignée ⁽²⁾, ⁽³⁾. Par conséquent, on peut faire subir à l'ADN un traitement quelconque *in vitro* et en examiner les conséquences biologiques et chimiques. Nous décrirons ici les effets biologiques de deux traitements capables de provoquer dans l'ADN du pneumocoque des changements locaux : l'irradiation par l'ultraviolet et le traitement par l'acide nitreux.

Deux effets biologiques ont été recherchés : l'inactivation de marqueurs génétiques de la souche donatrice de l'ADN, et leur apparition par mutation dans un ADN du type sauvage. Trois marqueurs ont été choisis : résistance à la streptomycine (Sr), résistance à l'aminoptérine (Am) et résistance à l'optochine (Qb). Notre choix était guidé par le fait que les bactéries résistantes de chaque type peuvent être dénombrées par simple étalement en milieu contenant l'une ou l'autre des substances inhibitrices, même lorsque leur fréquence dans une population composée essentiellement de bactéries sensible est très faible.

L'inactivation de Sr par l'ultraviolet a déjà été étudiée par Latarjet et coll. ⁽⁴⁾. De plus, alors que nos expériences étaient en cours, Lerman et Tolmach ⁽⁵⁾ ont publié les résultats d'une analyse comparée de l'inactivation de Sr et d'un marqueur semblable à notre Qb. Nos expériences confirment celles de ces auteurs. La figure 1 (courbes en pointillé) montre les résultats d'une expérience dans laquelle une solution de 1 $\mu\text{g/ml}$ d'ADN, extrait d'une souche résistante aux trois substances, était irradiée en couche mince à l'aide d'une lampe émettant essentiellement la longueur d'onde de 2 537 Å. On constate que Qb est inactivé environ cent fois plus rapidement que Sr et Am.

Les conditions réalisées pour le traitement par l'acide nitreux sont essentiellement celles utilisées par Mundry et Gierer ⁽⁶⁾ dans l'étude des effets biologiques de la désamination des bases de l'acide ribonucléique (ARN) du virus de la mosaïque du tabac (TMV). L'ADN utilisé dans l'expé-

rience décrite ci-dessus a été traité par le HNO_2 , 1 M, en milieu tamponné à pH 4,8 à 37° . Aux intervalles choisis, des échantillons du mélange ADN— HNO_2 étaient dilués dans de l'extrait de levure (Difco) à 1 % afin d'éliminer le HNO_2 . L'inactivation des trois marqueurs est donnée par les courbes en trait plein de la figure 1, qui montrent qu'ici encore les trois marqueurs peuvent être distingués par leurs taux d'inactivation différents. La comparaison des deux séries de courbes montre que les deux agents, l'ultraviolet et le HNO_2 , agissent par des mécanismes distincts, et que Qb est particulièrement sensible à l'ultraviolet. Lorsqu'on compare l'inactivation par HNO_2 des marqueurs de l'ADN à celle du pouvoir infectieux de l'ARN du TMV (⁶), on constate que ce dernier est de loin le plus sensible. Ceci n'a rien d'étonnant si l'on tient compte de la nature des tests d'activité dans les deux cas. En effet, dans la transformation induite,



tant que la molécule n'est pas scindée, on mesure vraisemblablement la persistance de la structure du petit segment muté. Par contre, le pouvoir infectieux de l'ARN du virus reflète sans doute l'intégrité de la molécule entière.

On connaît depuis longtemps l'action mutagène de l'ultraviolet *in vivo*, et récemment Mundry et Gierer (⁶) ont montré que le HNO_2 induit des mutations dans l'ARN du TMV. Nous avons donc examiné si ces deux agents sont capables d'induire des mutations dans l'ADN du pneumocoque. Un ADN extrait de bactéries résistantes à la streptomycine mais non à l'aminoptérine et à l'optochine a été traité par l'ultraviolet et par le HNO_2 dans les conditions décrites ci-dessus, et l'on a suivi l'inactivation de Sr ainsi que l'apparition des facteurs Am et Qb.

Dans les conditions utilisées, aucun effet mutagène de l'ultraviolet n'a été décelable. Par contre, l'effet mutagène du HNO_2 l'était très facilement (voir le tableau ci-dessous). Dans d'autres expériences, utilisant l'ADN d'une souche ne portant que Qb, nous avons observé l'apparition de Sr et Am. Enfin, un ADN d'une souche du type sauvage traité par le HNO_2 a donné par mutation les trois marqueurs. Il semble que les muta-

tions les plus facilement induites sont celles qui apparaissent souvent spontanément *in vivo*.

Minutes de traitement par HNO ₂ .	Nombre de transformations Qb par millilitre.		Nombre de transformations Am par millilitre.	
	Observé.	Corrigé (*).	Observé.	Corrigé (*).
0.....	13	—	326	—
15.....	185	207	1 710	1 550
30.....	122	223	1 640	2 080
60.....	392	1 300	2 380	4 800
120.....	418	1 920	2 440	6 680
180.....	295	1 805	2 480	9 220
240.....	245	1 705	1 750	8 340

(*) La valeur corrigée tient compte de l'inactivation.

On peut évaluer quantitativement l'action mutagène du HNO₂ à partir des données du tableau, de la façon suivante. Pour un ADN isolé d'une souche portant Sr, Am et Qb, le rapport des transformations correspondantes est 1 : 1 : 0,1. Dans l'expérience citée, il y avait 120 000 transformés Sr par millilitre de culture. Un taux de mutation de 100 % nous aurait donné, dans la culture exposée à l'ADN traité, 120 000 transformés Am et 12 000 Qb par millilitre. Si l'on tient compte du fait que le nombre de transformations observées résulte en réalité de deux processus opposés, l'apparition des facteurs par mutation et leur inactivation par le HNO₂, on doit conclure que 9 200 mutations Am et 1 900 mutations Qb ont dû être induites, soit environ 10 % du total théoriquement possible. L'effet mutagène du HNO₂ est donc très important.

La sensibilité différente des trois marqueurs à l'inactivation suggère qu'ils diffèrent par leur taille, c'est-à-dire par le nombre de nucléotides dans la séquence qui détermine chaque phénotype (Qb > Sr > Am). Toutefois, l'énorme sensibilité de Qb envers l'ultraviolet est difficile à expliquer entièrement par cette hypothèse. Bien qu'il y ait un certain parallélisme entre l'action inactivante de l'ultraviolet et du HNO₂, il n'y en a point entre leurs actions mutagènes. Il semblerait que les modifications produites par l'ultraviolet dans l'ADN *in vitro* ne peuvent pas conduire à des mutations lorsque l'ADN traité est introduit dans une bactérie, tandis que celles provoquées par le HNO₂ le peuvent (⁷).

(¹) Boursière de la « National Foundation for Infantile Paralysis ».

(²) O. T. AVERY, C. M. MACLEOD et M. McCARTY, *J. Exp. Med.*, 89, 1944, p. 137.

(³) H. EPHRUSSI-TAYLOR et R. LATARJET, *Biochim. Biophys. Acta*, 16, 1955, p. 183.

(⁴) R. LATARJET, N. REBEYROTTE et P. DEMERSAN, *Les peroxydes organiques en Radiobiologie*, Masson et C^{ie}, Paris, 1957, p. 61.

(⁵) L. S. LERMAN et L. J. TOLMACH, *Biochim. Biophys. Acta*, 33, 1959, p. 371.

(⁶) K. W. MUNDY et A. GIERER, *Z. Vererbungslehre*, 89, 1958, p. 614.

(⁷) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « Rockefeller Foundation ».

(Laboratoire de Génétique Physiologique du C. N. R. S.,
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE PHYSICOCHEMIE. — *Action du chlorhydrate de guanidine sur les propriétés oxydoréductrices de l'hémoglobine.* Note (*) de M. RAMAPRASAD BANERJEE, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La guanidine 0,9 M agit sur la méthémoglobine demi-réduite en abaissant le potentiel d'oxydoréduction. Cet effet précède toute modification spectrale. Une ionisation (pK 6,5) dans la molécule de la méthémoglobine disparaît. L'action de la guanidine sur l'hémoglobine et la méthémoglobine n'est pas accompagnée par des variations d'entropie différentes.

La dénaturation de diverses protéines par la guanidine a déjà fait l'objet de nombreuses études, le plus souvent au moyen des tests de solubilité et de viscosité. Les concentrations de guanidine, dans ces mesures, allaient jusqu'à 2,5 M.

Dans la présente étude, on décrira un effet de la guanidine en concentration relativement très faible (0,9 M) sur le mélange protéique que constitue le système oxydoréducteur hémoglobine-méthémoglobine de cheval. On sait que l'urée, dans des conditions restreintes de concentration, de température et de pH, modifie le potentiel d'oxydoréduction de ce système avant qu'une transformation spectrale témoigne de la dénaturation proprement dite ⁽¹⁾, ⁽²⁾.

L'hémoglobine et la méthémoglobine accusent, en présence de la guanidine, une évolution manifestée en particulier par l'apparition d'un trouble. La vitesse d'apparition du trouble est fonction de plusieurs facteurs, la concentration de la protéine, le taux de la guanidine, la température et l'activité des ions H^+ . Il est pourtant effectivement possible d'étudier l'action de la guanidine sur le potentiel d'oxydoréduction avant l'apparition du trouble en se plaçant dans des conditions bien délimitées : concentration en guanidine 0,9 M, pH compris entre 5,8 et 7,5 à 30° C. On peut montrer, du reste, que dans ces conditions l'évolution du spectre d'absorption de la méthémoglobine correspond à la transformation d'une forme initiale en une forme finale, répondant ainsi aux exigences d'une transformation dite « simple ». Pour minimiser l'intervalle entre la mise en contact du mélange protéique avec la guanidine et la détermination du potentiel, on s'est servi d'une méthode quasi instantanée.

Technique. — On titre 50 ml d'une solution tamponnée de méthémoglobine de cheval ($2 \cdot 10^{-4}$ M) par le sulfonate de β -anthraquinone réduit, jusqu'à ce qu'on se trouve au point de demi-réduction. En ce point on injecte dans la solution la quantité voulue d'une solution de chlorhydrate de guanidine pareillement tamponnée et portée au même niveau de potentiel (par dégazage suivi de l'addition d'une petite quantité de la solution réductrice en présence d'un indicateur d'oxydoréduction, le bleu de toluyène). La quantité de solution ajoutée est telle que la concentration finale de la

guanidine dans la solution protéique atteint 0,9 M. On maintient une agitation magnétique tout le long du titrage.

Le potentiel s'abaisse brusquement mais se stabilise en peu de temps (5 à 12 min) à une valeur qui demeure constante jusqu'à l'apparition ultérieure du trouble. Plusieurs expériences de contrôle, consistant à ajouter du tampon au lieu d'une solution de guanidine au mélange protéique, ont permis de vérifier la précision de la technique : on n'observe pas alors de variation de potentiel supérieure à 1 à 3 mV. Une erreur de cet ordre est petite devant l'effet observé (fig. 1).

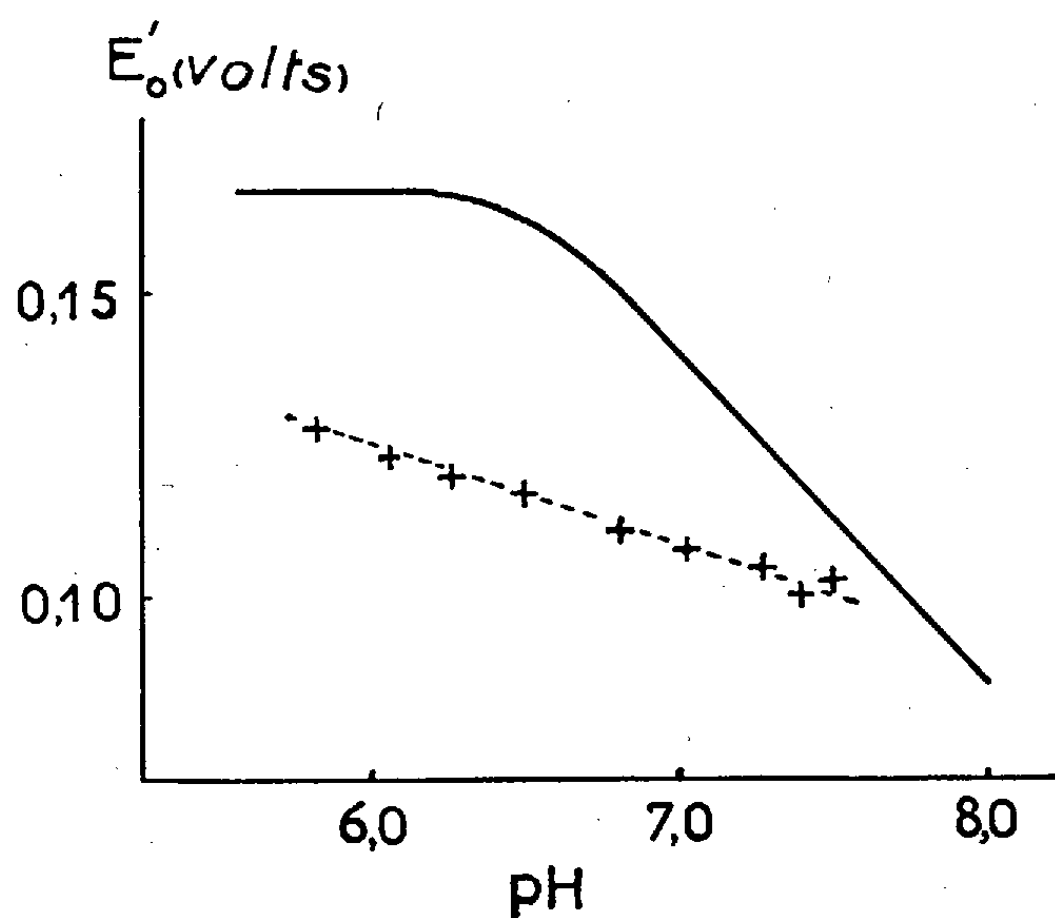


Fig. 1. — Effet de la guanidine sur le potentiel de demi-réduction de la méthémoglobine.

Méthémoglobine : $2 \cdot 10^{-4}$ M; température : 30° C.

+ Potentiel de demi-réduction en présence de guanidine. HCl (0,9 M).

Ligne en trait plein : potentiel en absence de guanidine.

L'action de la guanidine consiste en un abaissement du potentiel de demi-réduction (E'_0) de 40 mV environ à pH 5,9 et de 15 mV environ à pH 7,5. Les points représentant les valeurs de potentiel en présence de guanidine se trouvent sensiblement sur une droite dans la région de pH étudiée; la pente de cette droite est de 17 mV environ par unité de pH.

La loi de variation du potentiel en fonction du pH subit donc un changement radical en présence de guanidine. Dans le système hémoglobine-méthémoglobine native, la courbe de E'_0 en fonction du pH présente deux tronçons ayant un point d'intersection à pH 6,5, qui correspond, selon certains auteurs, à une ionisation dans la molécule de méthémoglobine. L'action globale de la guanidine sur le système hémoglobine-méthémoglobine entraîne donc la disparition de cette ionisation.

Nature instantanée de l'action de la guanidine. — Les expériences sur l'effet de la guanidine sur le potentiel correspondent à des conditions

telles que le spectre évolue peu pendant la période de stabilisation du potentiel après injection de la guanidine. Certes, une évolution spectrale peut s'amorcer, mais la mesure de l'absorption de la méthémoglobine sur une bande convenablement choisie (635 m μ) montre que la modification du potentiel est indépendante de cette évolution. On peut donc considérer l'action de la guanidine comme immédiate et sans rapport direct avec ce qu'on appelle habituellement la dénaturation.

Données thermodynamiques relatives à l'action de la guanidine. — Il est raisonnable de considérer que l'abaissement du potentiel est lié à une action primaire de la guanidine sur l'une au moins des deux formes protéiques présentes, l'hémoglobine et la méthémoglobine, et qu'il s'agit de réactions d'équilibre dont on peut définir la variation d'énergie libre ΔF , la variation d'enthalpie ΔH , et la variation d'entropie ΔS .

La variation globale d'énergie libre ΔF est la différence des variations d'énergie libre correspondant à l'action de la guanidine sur l'hémoglobine et la méthémoglobine respectivement. Elle est liée à la différence des potentiels E'_0 et $E'_{0,G}$ en l'absence et en présence de guanidine. On obtient, à 30° C, pour l'action de la guanidine 0,9 M :

à pH 6,5 :	$\Delta F \approx 970$ cal/mol,
pH 7,0 :	$\Delta F \approx 760$ »
pH 7,5 :	$\Delta F \approx 280$ »

Dans l'intention de connaître la variation de la différence d'énergie libre, avec la température, $\partial\Delta F/\partial T$, on a mesuré à 30° C puis à 10° C, la f.é.m. d'une pile constituée par deux récipients, l'un contenant la méthémoglobine demi-réduite, l'autre la même en présence de guanidine. Plusieurs expériences ont établi que $\partial\Delta E/\partial T$ a une valeur négligeable. Il n'y a donc pas de variation d'entropie liée à l'action de la guanidine sur l'hémoglobine ni à son action sur la méthémoglobine, ou les variations d'entropie correspondant aux deux protéines sont égales.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) J. F. TAYLOR, *J. Biol. Chem.*, 144, 1942, p. 7.

(2) H. COLSON-GUASTALLA, *Thèse*, Paris, 1956.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de l'altitude sur la teneur en lithium des plantes phanérogames.* Note de M. **DIDIER BERTRAND**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Les plantes récoltées en altitude sont beaucoup plus riches en lithium que celles récoltées en plaine. Cette influence est d'autant plus forte que l'altitude est plus élevée.

L'examen de la teneur en lithium de plus de 1200 échantillons végétaux ayant montré qu'un certain nombre d'entre eux présentait une teneur anormalement élevée, nous avons recherché si cette anomalie apparente, qu'une teneur en lithium du terrain n'expliquait pas, ne pouvait pas être due à d'autres facteurs écologiques, comme il l'avait déjà pu être prouvé à propos d'un rubidium ⁽¹⁾, ⁽²⁾.

TABLEAU.

Familles.	Nombre d'échantillons de plaine.	Li (mg/kg).	Espèces de montagne.	Li (mg/kg).
<i>Col de l'Iseran</i> (env. 2 800 m).				
Caryophyllées.....	23	1,75	<i>Lychnis alpina</i> Dom.....	8,43
			<i>Gypsophila repens</i> L.....	>10
Crucifères.....	44	1,70	<i>Erysimum pumilum</i> Gaud.....	>13,8
Saxifragées.....	2 (*)	1,50	<i>Saxifraga exarata</i> Vill.....	>20
			<i>Saxifraga moschata</i> Wulf.....	>12
Composées.....	77	1,33	<i>Doronicum grandiflorum</i>	>24
Scrofulariées.....	23	1,65	<i>Veronica bellidoides</i> L.....	>12
			<i>Linaria alpina</i> L.....	>15
			<i>Bartsia alpina</i> L.....	>20
Boraginées.....	16	1,85	<i>Myosotis alpestris</i> Schm.....	>20
Orchidées.....	6	1,04	<i>Orchis conopea</i>	> 8
<i>Lautaret</i> (1 000 à 2 000 m).				
Composées.....	77	1,33	<i>Arthemisia absiathium</i> L.....	>15
Gentianées.....	4 (**)	0,33	<i>Swertia perennis</i> L.....	7,9
Labiées.....	48	1,08	<i>Satureia grandiflora</i> L.....	6,78
			<i>Calamintha acinos</i> L.....	10
			<i>Nepeta nepetella</i> L.....	4,46
<i>Massif de la Grande-Chartreuse</i> (900 à 1 000 m).				
Ombellifères.....	25	0,86	<i>Astrantia major</i> L.....	1,97
			<i>Ægopodium podagraria</i> L.....	1,14
Valérianées.....	2 (***)	0,64	<i>Valeriana sambucifolia</i> Mikan...	2,22
Gentianées.....	4 (**)	0,33	<i>Gentiana lutea</i> L.....	1,27
Joncées.....	9	0,89	<i>Luzula nivea</i> (L.) D. C.....	1,56

(*) Teneurs de 1,17 et 1,80.
(**) Teneurs de 0,06, 0,24, 0,34 et 0,75.
(***) Teneurs de 0,34 et 0,94.

Le facteur altitude s'est révélé être ici encore plus important que pour le rubidium. Les échantillons récoltés à cette occasion ⁽²⁾ présentent, outre un ensemble homogène, l'avantage de ne pas avoir poussé sur des terrains à teneur anormale en lithium comme c'est le cas de certains de ceux en provenance du Massif Central. La technique analytique suivie ⁽³⁾ toujours la même, assure une homogénéité à l'ensemble des résultats. Mais il est arrivé que certains échantillons soient trop riches en lithium, dans ce cas, étant donné la nature de ce travail, seule une limite inférieure (calculée) de la teneur a été indiquée. La disproportion avec la teneur moyenne des végétaux de la même famille, mais récoltés en plaine, enlève toute ambiguïté au fait que les plantes récoltées en altitude sont beaucoup plus riches en lithium que les premières. Rappelons que pour celles-ci, la moyenne de plus de 650 échantillons est de 1,33 mg de lithium par kilogramme sec et que les teneurs atteignant 4 mg sont exceptionnelles ⁽⁴⁾.

L'examen du tableau ci-dessus montre non seulement l'influence évidente de l'altitude mais aussi le fait que cette influence est d'autant plus grande que l'altitude est plus forte.

(1) GABRIEL BERTRAND et DIDIER BERTRAND, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 958 et 1553.

(2) GABRIEL BERTRAND et DIDIER BERTRAND, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1369.

(3) GABRIEL BERTRAND et DIDIER BERTRAND, *Mikrochem.*, 36-37, 1951, p. 1004.

(4) DIDIER BERTRAND, *Comptes rendus*, 159, 1959, p. 787.

(Laboratoire de Chimie Biologique, Institut Pasteur.)

MICROBIOLOGIE. — *Remarques sur la teneur de certains Tréponèmes anaérobies en protéines et en acides nucléiques. Comparaison avec les Mycobactéries.* Note de M. MICHEL MOUREAU, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les différences observées dans les taux d'ADN et ARN, selon les germes étudiés, semblent être en rapport avec la diversité de leur mode de reproduction et de leur pouvoir pathogène.

1. *Introduction.* — Nous avons étudié précédemment ⁽¹⁾, ⁽²⁾ les propriétés biologiques, certains aspects métaboliques, et la morphologie de Tréponèmes anaérobies saprophytes de l'Homme. Ces germes, saprophytes banaux de la bouche et des voies génitales, sont démunis de tout pouvoir pathogène, rigoureusement *anaérobies* et aussi fréquents *in vivo* que difficiles à isoler et à cultiver.

Nous avons essayé de voir si ces propriétés ne correspondraient pas à des particularités de quelques constituants biochimiques importants, c'est-à-dire des protéines, des acides ribonucléiques (ARN) et des acides désoxyribonucléiques (ADN).

Il nous a paru intéressant de comparer, à titre indicatif, ces résultats à ceux provenant de germes très différents, appartenant à un ordre de classification éloigné, *aérobies*, beaucoup plus faciles à cultiver et doués généralement d'un pouvoir pathogène élevé : nous avons utilisé à cette fin *Mycobacterium tuberculosis*.

2. *Matériel et méthodes.* — Parmi les Tréponèmes, nous avons choisi les espèces suivantes : *T. microdentium*, *T. minutum*, *T. refringens*, *T. phagedenis* et *T. calligya*. Nous en avons décrit les procédés de culture, dans des précédentes publications. Parmi les Mycobactéries, deux souches ont été retenues, une humaine très pathogène, fraîchement isolée, souche n° 2 680 et la souche classique du B. C. G. Elles ont été cultivées sur milieu de Sauton. Les récoltes sont effectuées par centrifugation. Les germes sont lavés avec une solution de Ca Cl₂ 25 g, K Cl 42 g, dans l'eau, diluée au 1/100^e; puis avec de l'eau bidistillée. On délipide à froid par la méthode de Lederer ⁽³⁾; on dessèche à basse température et sous vide selon les techniques habituelles de lyophilisation. Nous avons vérifié la stabilité des propriétés physico-chimiques des poudres bactériennes délipidées et conservées à + 4°.

Sur les germes ainsi traités, des dosages ont été effectués : *a.* les protéines, en dosant l'azote qu'elles contiennent par la microméthode de Kjeldahl; *b.* les ADN et ARN par la méthode d'Ogur et Rosen ⁽⁴⁾. Ils sont extraits par des concentrations variées d'acide perchlorique et leur dosage est effectué par spectrophotomètre (2 580 Å pour les ADN, 2 650 pour les ARN).

Sur les extraits perchloriques, nous avons également effectué le dosage du phosphore selon la méthode de Horecker, Ma et Haas ⁽⁵⁾. Les résultats obtenus à ce sujet seront exposés dans une publication ultérieure.

3. *Résultats.* — Tous les nombres indiqués sont valables pour 10 mg de poudre sèche.

	NP (mg).	ADN (μg).	ARN (μg).	$\frac{\text{ARN (μg)}}{\text{ADN (μg)}}$	$\frac{\text{ARN (μg)}}{\text{NP (mg)}}$	$\frac{\text{ADN (μg)}}{\text{NP (mg)}}$
<i>T. microdentium</i> ..	1,300	50,8	40	0,78	30	39
<i>T. minutum</i>	1,382	80	40	0,50	28	50
<i>T. Phagedenis</i>	1,040	100	56	0,57	53	96
<i>T. calligyra</i>	1,366	120	94	0,78	68	87
<i>T. refringens</i>	1,000	139	71	0,51	71	139
B. C. G.	0,804	240	200	0,83	240	290
B. K. virulents.....	0,964	220	200	0,90	207	220

4. *Conclusions.* — 1° La teneur des germes étudiés en ADN par rapport au poids sec fait apparaître de grandes variations, mais ces valeurs coïncident avec les résultats exposés par différents auteurs à propos de germes éloignés des nôtres ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾. Il est à remarquer que les Tréponèmes qui ont ainsi une très faible teneur en ADN ont aussi un faible taux de multiplication.

2° La teneur de ces germes en ARN est également très faible et ceci se manifeste nettement si l'on compare en particulier les rapports ARN/ADN et ARN/NP. Il n'est pas impossible qu'il y ait une relation entre la faible teneur en ARN des Tréponèmes étudiés et leur faible pouvoir pathogène, propriétés qui les opposent aux autres Tréponèmes connus, en particulier *T. pallidum*.

Les Mycobactéries se présentent comme des germes particulièrement riches en ARN, ceci étant peut-être en relation avec l'existence de leur pouvoir vaccinant (B. C. G.) ou pathogène (souche n° 2 680).

(1) M. H. MOUREAU, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 728.

(2) M. H. MOUREAU, *Ann. Inst. Pasteur*, 93, 1957, p. 656.

(3) T. GENDRE et E. LEDERER, *Ann. Acad. Sc. Fenn.*, sér. A, II, *Chemica*, n° 1, 1955, p. 313.

(4) M. OGUR et G. ROSEN, *Arch. Biochem.*, 25, 1950, p. 262.

(5) B. L. HORECKER, T. S. MA et E. HAAS, *J. Biol. Chem.*, 136, 1940, p. 775.

(6) KI YONG LEE, R. WAHL et E. BARBU, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 212.

(7) LARSEN et MERKAL, *Amer. Rev. Tuberc.*, 77, 1958, p. 712.

VIROLOGIE. — *Sur la biosynthèse du virus grippal à partir d'un acide ribonucléique extrait du virus. Propriétés des souches récemment isolées et de l'acide ribonucléique.* Note de MM. RADU PORTOCALA, VERA BOERU et IOSIF SAMUEL, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Il a été prouvé dans un travail préliminaire communiqué dans la séance du 30 juillet 1958 de l'Académie de la République Populaire Roumaine ⁽¹⁾ et dans une Note parue dans ces *Comptes rendus* ⁽²⁾, que l'acide ribonucléique (ARN), obtenu du virus grippal délipidé à l'éther et traité par le phénol, détermine les cellules réceptives à synthétiser le virus homologue. Ces résultats ont été récemment confirmés par Maassab ⁽³⁾ à l'occasion d'une Communication présentée en avril 1959. L'auteur américain soumet lui aussi le virus grippal de type A aux extractions phénoliques et obtient des résultats superposables aux nôtres.

En continuant nos recherches, nous avons recherché la virulence de l'ARN de différentes souches du virus grippal de type antigénique A et A₂. En même temps des essais comparatifs ont été réalisés entre les souches récemment isolées et celles entretenues par de nombreux passages sur œufs embryonnés, du point de vue de l'infectivité de leur ARN. Enfin, les solutions d'ARN ont été soumises à certaines épreuves de contrôle, afin de prouver l'absence d'éléments corpusculaires intacts qui seraient redevables de l'activité infectante des extraits.

Différentes souches de virus grippal, entretenues dans l'œuf embryonné, nous ont donné des résultats inconstants, en fonction de la souche utilisée. C'est ainsi que nous avons eu l'occasion de constater que les souches de type A₂ n'ont jamais réussi à libérer un ARN infectant. Par la suite, ce fait a pu être expliqué grâce aux examens électroniques qui nous ont révélé la présence, au sein de ces souches, d'au moins 50 % d'éléments incomplets ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾.

A l'occasion d'une épidémie de grippe qui sévit dans notre pays aux mois de février-mars 1959, nous avons cultivé et utilisé dans nos expériences, une souche de type A, isolée par Bronitzky et ses collaborateurs ⁽⁶⁾. Cette souche (P) nous a servi à réaliser jusqu'à présent 11 extractions, suivant la technique décrite par ailleurs ⁽¹⁾ : sept fois le produit inoculé dans la cavité allantoïdienne de l'œuf embryonné a déterminé la synthèse du virus grippal. Les échecs enregistrés sont explicables par l'utilisation de réactifs impropres du point de vue qualitatif (éther, phénol), ou par des défauts de technique (durée excessive de l'extraction, échauffement des solutions, etc.).

Il est à remarquer que cette souche récemment isolée paraît fournir un ARN beaucoup plus actif que les souches entretenues par de nombreux passages au cours des années qui ont suivi leur isolement. C'est ainsi

que nous avons remarqué une perte progressive de l'activité des ARN extraits de la souche T (souche entretenue par de nombreux passages sur œuf embryonné), ce qui se traduisait par des résultats inconstants, voire négatifs; par contre, la souche P, récemment isolée et qui possède de nombreuses formes filamenteuses, fournit des résultats positifs plus constants. Tout porte à croire que c'est la présence de ces dernières formes qui régit l'activité des extraits, et cela — probablement — grâce à leur contenu plus riche en ARN.

Les solutions d'ARN ont été soumises à des contrôles physicochimiques pour démontrer l'absence de corpuscules non désintégrés par l'action de l'éther et du phénol.

Soumises pendant 3 h à l'incubation à 37°, les solutions d'ARN perdent complètement leur activité infectante. Par contre, le virus grippal purifié et dilué au 10^{-2} dans une solution saline isotonique résiste, dans ces conditions, au moins 3 h 30 et conserve intactes ses propriétés infectantes et hémagglutinantes.

Gardées pendant 24 h à la température du laboratoire (22-24°), les solutions d'ARN sont complètement inactivées, tandis que, dans les mêmes conditions, les suspensions de virus grippal préparées comme il a été indiqué plus haut, résistent.

Nos solutions d'ARN sont complètement inactivées par la ribonucléase (50 µg/ml; pH 7) après un contact de 20 mn à 37°, à l'encontre des suspensions de virus grippal, qui gardent leur virulence intacte dans ces mêmes conditions.

Conclusions. — Le virus grippal, soumis à l'extraction éthérée-phénolée, libère un ARN qui incite les cellules allantoïdiennes à synthétiser le virus homologue. Les souches de type A₂ ne fournissent pas un ARN actif, fait dû à la présence de nombreuses formes incomplètes que renferment ces souches. Par contre, les souches du type A récemment isolées paraissent libérer un ARN beaucoup plus actif que les souches entretenues au laboratoire par de nombreux passages.

Les solutions d'ARN sont très labiles, à l'encontre des suspensions de virus, car elles perdent leur infectivité sous l'action de la température, de la conservation prolongée et de la ribonucléase. Ces derniers résultats montrent l'absence d'éléments virotiques intacts dans nos extraits.

(¹) R. PORTOCALA, V. BOERU et I. SAMUEL, *Studii cercet. inframicrobiol.*, 10, 1959, p. 51.

(²) R. PORTOCALA, V. BOERU et I. SAMUEL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 201.

(³) H. F. MAASSAB, 43^e Meeting of Amer. Assoc. of Immunol., avril 1959, Résumé in *Fed. Proc.*, 18, 1959, p. 582.

(⁴) R. PORTOCALA, S. DUMITRESCU, L. ROTSCHILD et N. IONESCU, *Acta Virologica*, 3, 1959, p. 113.

(⁵) R. PORTOCALA, S. DUMITRESCU, N. IONESCU et A. BRONITSKY, in *Gripa*, par S. Nicolau, édit. Medicala, Bucarest, 1959 (sous presse).

(⁶) A. BRONITSKY, Y. COPELOVICI et M. GRUIA, *Ibid.*

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Opsonines bactériennes de nature polypeptidique.* Note (*) de M^{lle} **MICHELLE HÉNON**, M^{me} **MONIQUE PELLETIER** et M. **ALBERT DELAUNAY**, transmise par M. Gaston Ramon.

On sait que, par opsonisation, on désigne le phénomène qui permet aux globules blancs et aux macrophages d'exercer, dans les conditions les plus favorables, leur activité phagocytaire. Les facteurs opsonisants aujourd'hui les mieux connus sont des anticorps, exactement des anticorps O. Mais d'autres existent, par exemple, certains polypeptides basiques. Dans une Note antérieure (¹), nous avons dit que ces substances sont capables d'agglutiner un grand nombre de germes. Nous montrerons cette fois comment elles jouissent encore d'un très fort pouvoir opsonisant.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — 1. *Phagocytes.* — Nous avons utilisé, pour nos expériences, des polynucléaires de cobaye isolés d'un exsudat inflammatoire d'évolution récente. Les cellules réunies en culot par centrifugation étaient reprises, ou par une solution de Ringer, ou par du sérum frais de cobaye, ou par du sérum de cobaye chauffé (1 h à 56°), les sérums étant, dans tous les cas, dilués de moitié par de l'eau physiologique. Concentration des suspensions : 10 000 cellules/ml.

2. *Germes.* — Ceux retenus ont été un bacille typhique *smooth*, un colibacille pathogène, un staphylocoque doré, le bacille de *Danysz*, enfin une *Salmonella typhi murium*. Tous provenaient d'une culture sur gélose âgée de 24 h. Cette culture, vivante, était finalement reprise par de l'eau physiologique (concentration finale : cinq milliards de germes par millilitre).

3. *Substances utilisées pour le traitement préalable des germes.* — Elles ont été les suivantes : les quatre polypeptides tissulaires P_I, P_{II}, P_{III}, P_{IV}, analysés ailleurs (¹), trois acides aminés : l'arginine, la lysine et l'histamine, le sulfate de protamine, une base aminée : la spermine, enfin le lysozyme. Toutes ces substances, avant emploi, étaient mises à dissoudre dans l'eau physiologique, à raison de 1 ou de 2 mg/ml.

4. *Traitement des germes par les substances en solution.* — 1 ml d'une suspension de germes en eau physiologique était ajouté à 2 ml d'une des solutions décrites. Les préparations étaient agitées puis maintenues 2 h à + 20°. Ce laps de temps écoulé, une centrifugation rapide permettait d'isoler un culot microbien. Celui-ci était secondairement repris par 1 ml d'eau physiologique. Dans les préparations témoins, l'eau physiologique remplaçait les solutions de polypeptides ou des autres substances.

5. *Déroulement d'une expérience.* — A des culots leucocytaires repris, comme nous l'avons dit plus haut, par 1 ml de Ringer, ou de sérum frais, ou de sérum chauffé de cobaye, étaient ajoutées quatre gouttes d'une sus-

pension des germes qui, au préalable, avaient séjourné, ou non, dans une de nos solutions. Après agitation soigneuse des mélanges, les tubes correspondants étaient gardés à 37° pendant 1 h. Puis, ce délai écoulé, la crème leucocytaire qui s'était spontanément déposée au fond des tubes était recueillie, étalée sur lame, colorée par le bleu de méthylène, enfin examinée au microscope.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Ils ont été d'une netteté surprenante.

1. Même quand ils se trouvaient en suspension dans du sérum frais de cobaye qui représente pourtant ici un excellent milieu, le bacille typhique, le bacille de *Danysz*, le colibacille, la *Salmonella typhi murium* — du moins les souches dont nous disposons — se montraient, à l'état normal, tout à fait résistants à la phagocytose. Or, leur comportement apparaissait tout autre quand, auparavant, ils avaient été en contact avec nos quatre polypeptides P_I, P_{II}, P_{III}, P_{IV} et (du moins avec le bacille typhique) avec le sulfate de protamine en solution. Cette fois, pouvait être notée une phagocytose extraordinairement énergique, tous les germes se trouvant en fait dans le corps des globules blancs et, ce qui semble encore plus extraordinaire, c'est qu'un résultat aussi beau se voyait obtenu quand, à la place du sérum frais, était mis en œuvre un sérum chauffé ou même, dans quelques cas, quand le milieu où se déroulait la réaction n'était constitué que par de l'eau physiologique. Cependant, les résultats devenaient douteux et même parfois nuls quand le contact des germes avait eu lieu dans un premier temps avec les autres substances étudiées (spermine, histamine, lysozyme, etc.).

2. Le staphylocoque dont nous nous sommes servi était un germe spontanément phagocytable en sérum frais, mais qui cessait de l'être en sérum chauffé. Dans le premier milieu, effectivement, la « préparation » du germe par P_I, P_{II}, P_{III}, P_{IV} et, de même, par le sulfate de protamine, n'a pas sensiblement modifié les choses. En revanche, elle a pu se manifester au maximum en sérum chauffé et même dans l'eau physiologique puisque, là encore, nous nous sommes trouvés en présence d'une phagocytose extrêmement forte. Dans des conditions comparables, l'effet de l'arginine, de la lysine, de l'histamine, de la spermine se révélait faible; celui exercé enfin par le lysozyme était nul.

3. L'effet du lysozyme était nul, venons-nous de dire. En réalité, comme d'autres expériences l'ont montré, il était inhibiteur. De fait, des staphylocoques traités au préalable par ce corps devenaient rebelles à toute phagocytose, même en sérum frais. Ce point particulier sera étudié avec soin dans le Mémoire qui doit faire suite à cette Note.

CONCLUSIONS. — Les expériences ici rapportées montrent :

1° que des polypeptides basiques d'origine tissulaire ont le pouvoir de renforcer, de manière très remarquable, la phagocytose de certains germes. D'une manière si remarquable même qu'elle rappelle celle des anticorps O, à cette différence près qu'on ne note avec les polypeptides aucune spéci-

ficité d'action, de nombreux germes, tant Gram⁺ que Gram⁻, réagissant à leur contact;

2^o que le lysozyme, à l'opposé, exerce une action inhibitrice sur la phagocytose.

3^o Des effets analogues pourraient-ils se faire sentir dans l'organisme lui-même ? La réponse sera donnée dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(¹) M. PELLETIER, M. HÉNON et A. DELAUNAY, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 800.

La séance est levée à 15 h 21 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 AOUT 1959.

PRÉSIDENCE DE M. GABRIEL BERTRAND.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **JEAN Lecomte** signale à l'Académie la présence de M. **SAN ICHIRO MIZUSHIMA**, Professeur à l'Université de Tokio. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DE L'INFORMATION. — *La fréquence instantanée complexe. Définition et mesure.* Note (*) de MM. **PAUL BRAFFORT** et **RENÉ CASTAGNE**, présentée par M. Francis Perrin.

On montre comment la notion de fréquence instantanée complexe généralise naturellement les notions usuelles au cas d'un signal modulé de façon quelconque. On indique une méthode générale de mesure et l'on décrit un certain nombre de réalisations particulières en précisant leurs limites d'applicabilité.

1. *Fréquence réelle et fréquence complexe.* — La notion de fréquence, paramètre associé à une fonction d'une variable, se définit aisément dans le cas où cette fonction est périodique. On écrira, pour un signal $s_1(t)$ de fréquence $\omega/2\pi$ et d'amplitude maximale A , $s_1(t) = A \cos \omega t$ ou tout aussi bien $s_1(t) = A \sin \omega t$. L'un comme l'autre de ces signaux est solution de la même équation différentielle linéaire et homogène du second ordre,

$$(1) \quad s_1'' + \omega^2 s_1 = 0.$$

Aussi est-il commode d'associer à $s(t)$ l'expression $S_1(t) = A e^{j\omega t}$ qui est solution de (1) et dont les parties réelle et imaginaire sont « orthogonales ».

Soit maintenant un signal $s_2(t)$ « quasi harmonique », c'est-à-dire solution de l'équation différentielle

$$(2) \quad s_2'' - 2\alpha s_2' + (\omega^2 + \alpha^2)s_2 = 0.$$

On associera à $s_2(t)$ l'expression complexe $S_2(t) = e^{(\alpha+j\omega)t}$ qui est solution de (2) et dont les parties réelle et imaginaire sont des solutions orthogonales.

$(\alpha + j\omega)/2\pi$ est la *fréquence complexe* des acousticiens.

2. *Fréquence constante et fréquence variable.* — Dans les exemples précédents, les équations différentielles dont les signaux $s_1(t)$ et $s_2(t)$ sont des solutions, sont à *coefficients constants*. On est ainsi conduit à envisager le cas d'un signal $s(t)$ solution d'une équation linéaire du second ordre homogène à coefficients variables et à lui associer une *fréquence variable*.

Soit donc un signal $s(t)$, solution de l'équation

$$(3) \quad s'' + A(t)s' + B(t)s = 0.$$

Comme précédemment, il est commode d'associer à $s(t)$ l'expression $S(t) = s(t) + j\sigma(t)$, où $\sigma(t)$ est une solution de (3) orthogonale à $s(t)$.

Si l'on représente la transformée de Fourier de $s(t)$ par l'expression $m(\omega) + jn(\omega)$ et celle de $\sigma(t)$ par l'expression $\mu(\omega) + j\nu(\omega)$, la condi-

tion d'orthogonalité devient $m\mu + n\nu = 0$ et l'égalité des normes, qu'on peut s'imposer en raison de l'homogénéité de (3), donne $m^2 + n^2 = \mu^2 + \nu^2$.

On a donc $\mu = -n$ et $\nu = m$ ou $\mu = n$ et $\nu = -m$.

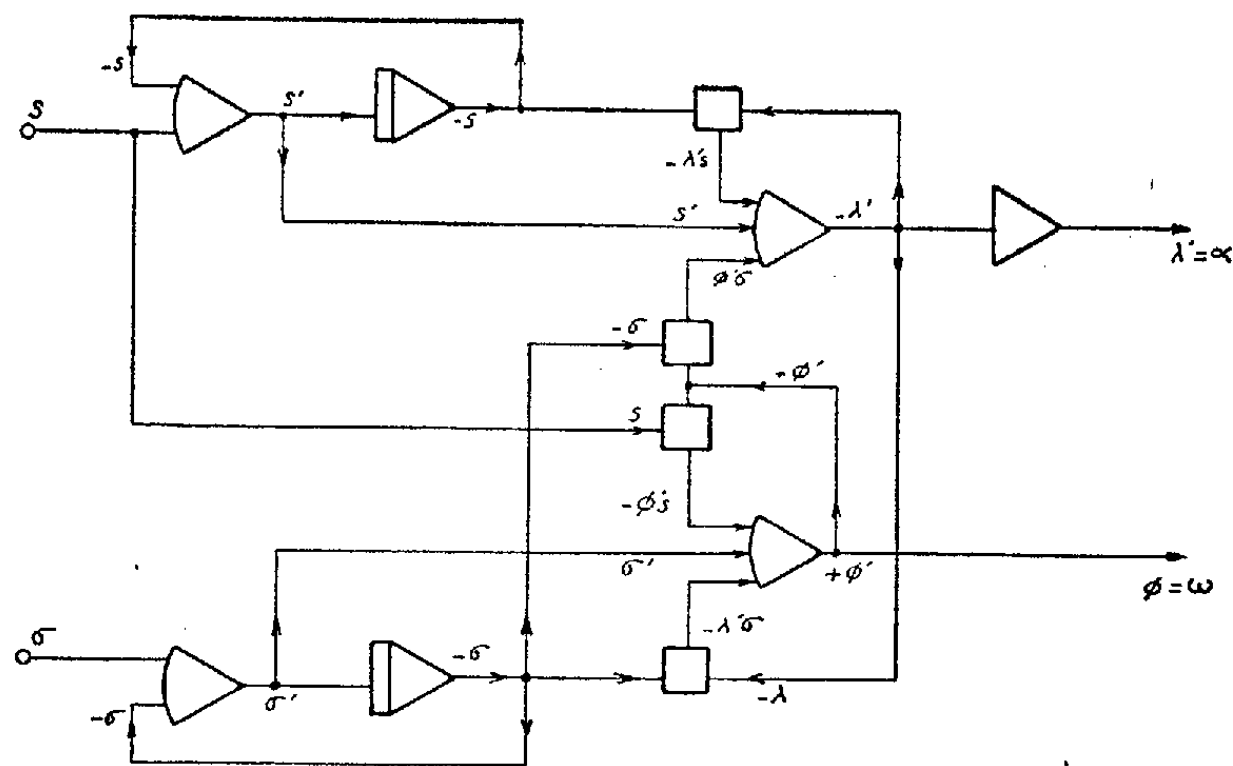


Fig. 1 Schéma analogique pour le calcul de α et ω

Cela veut dire que $s(t)$ et $\sigma(t)$ sont *en quadrature* ⁽¹⁾. Les deux signaux sont en effet liés par la transformation de Hilbert,

$$(4) \quad \sigma(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{s(\tau)}{t - \tau} d\tau.$$

L'expression $\lambda(t) + j\varphi(t)$, égale à $\text{Log}[S(t)]$, est la *phase instantanée complexe* associée à $s(t)$. Il est normal de poser

$$\frac{d}{dt} \text{Log}[S(t)] = \frac{d\lambda(t)}{dt} + \frac{j d\varphi(t)}{dt} = \alpha(t) + j\omega(t)$$

et d'appeler cette dernière expression (multipliée par le facteur $1/2\pi$) *fréquence instantanée complexe* associée à $s(t)$. On retrouve bien la fréquence complexe des acousticiens lorsque (3) se réduit à (2) et, naturellement la fréquence usuelle lorsque (3) se réduit à (1). D. Gabor, J. Ville et d'autres auteurs ⁽²⁾ ont introduit, sous le nom de « fréquence instantanée », une notion identique à notre expression $\omega(t)/2\pi$ ci-dessus.

Plus récemment D. A. Linden ⁽³⁾ a obtenu, indépendamment de nous, la notion de fréquence instantanée complexe. Mais ces auteurs n'ont pas établi de lien entre la représentation complexe du signal et le choix de deux solutions orthogonales d'une équation différentielle du type (3).

3. *Principe d'une mesure de la fréquence instantanée complexe.* — La connaissance de la f. i. c. dépend de celle du signal analytique, donc du signal en quadrature. Celui-ci, à son tour, est fonction des valeurs prises pour le signal $s(t)$ pour t variant de $-\infty$ à $+\infty$. On conçoit qu'aucune mesure rigoureuse de $\sigma(t)$, donc de $\alpha(t) + j\omega(t)$ ne soit possible, dans le cas général.

Mais ici, si le signal $s(t)$ est entaché d'un certain bruit, il en sera de même de $\sigma(t)$. On pourra donc se contenter d'une estimation approchée de $\sigma(t)$ si l'erreur commise reste inférieure au niveau du bruit.

Écrivons alors $S = e^{\lambda + j\varphi} = s + j\sigma$. Posons $\alpha = \lambda'$, $\omega = \varphi'$, où S , s , σ , α , ω , λ et ω sont des fonctions du temps. On a

$$\alpha s - \omega \sigma = s', \quad \omega s + \alpha \sigma = \sigma',$$

système à deux inconnues α et ω qu'on peut aisément résoudre par un montage analogique (fig. 1).

4. *Réalisation pratique de la mesure.* — Reste à examiner l'obtention du signal en quadrature. On se sert du signal $s(t)$ pour effectuer une modulation à bande latérale unique de $\cos \Omega t$ suivie d'une multiplication par $\sin \Omega t$ et d'un filtrage par un filtre passe-bas ($0, \Omega$). Il est aisé de montrer que le signal obtenu a pour spectre $S_1(\omega)$ tel que

$$S_1(\omega) = \begin{cases} e^{j\frac{\pi}{2}} S(\omega) & (\omega > 0), \\ 0 & (\omega = 0), \\ e^{-j\frac{\pi}{2}} S(\omega) & (\omega < 0), \end{cases}$$

où $S(\omega)$ est le spectre de $s(t)$ ⁽²⁾, donc qu'il est bien en quadrature avec $s(t)$.

D'autres méthodes utilisant des techniques de filtrage peuvent être mises en œuvre pour l'obtention de σ , semblables à celles utilisées par les acousticiens pour l'obtention des sonogrammes.

Signalons qu'une méthode directe peut être envisagée pour obtenir $\alpha(t)$ et $\omega(t)$ sans passer par $\sigma(t)$:

Faisons effectuer par le signal $s(t)$ une modulation à bande latérale unique de la porteuse $\cos \Omega t$. Nous obtenons

$$S_1(t) = e^{\lambda(t)} \cos[\Omega t + \Phi(t)] \quad (\text{voir § 4}).$$

Nous pouvons alors extraire la modulation d'amplitude [si Ω est suffisamment grand pour que les spectres de $e^{\lambda(t)}$ et $\cos[\Omega t + \Phi(t)]$ ne se recouvrent pas]

$$S_1(t) = e^{\lambda(t)} \cos[\Omega t + \Phi(t)] \rightarrow \begin{cases} e^{\lambda(t)} \\ \cos[\Omega t + \Phi(t)] \end{cases}$$

$e^{\lambda(t)}$ fournit $\lambda(t)$ et $\lambda'(t)$ par un montage analogique. $\cos[\Omega t + \Phi(t)]$ est multiplié par $\cos \Omega t$ et donne $\cos \Phi(t)$ qui par un asservissement convenable donne $\Phi(t)$.

On verrait comment, ici aussi, s'introduisent des limitations à la précision des mesures ⁽⁴⁾.

(*) Séance du 3 août 1959.

(1) E. C. TITCHMARSH, *Introduction to the theory of Fourier Integrals*, 1937, p. 119.

(2) D. GABOR, *Theory of communication*, 1944; J. VILLE, *Câbles et Transmissions*, 1948.

(3) D. A. LINDEN, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 46, 1958, p. 1970.

(4) M. SURDIN, *Bull. Inf. scient. et techn. du C. E. A.*, mars 1955, p. 1.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Empétracées. Développement du proembryon chez le Corema album (L.) Don.* Note de M^{me} MARIE VEILLET-BARTOSZEWSKA, présentée par M. René Souèges.

Les lois embryogéniques qu'on observe chez le *Corema album* (L.) Don sont très voisines de celles qui caractérisent les espèces d'Éricacées dont le type embryonomique a déjà été déterminé. Les Empétracées doivent donc bien être rangées au voisinage immédiat de cette dernière famille.

Des opinions très diverses ont été émises sur la place des Empétracées en systématique. A.-L. de Jussieu ⁽¹⁾ considérait déjà les *Empetrum nigrum* L. et *Empetrum album* L. (maintenant *Corema album* Don) comme *Genera Ericis affinia*, en se basant sur leur port éricoïde. Th. Nuttall ⁽²⁾, par contre, les range parmi les Conifères ! D. Don ⁽³⁾, qui réunit en un groupe naturel les trois genres *Empetrum* L., *Ceratiola* Michx et *Corema* Don, les rapproche des Euphorbiacées, en particulier du genre *Buxus* L. (qui appartenait alors à cette famille) et des Célastrinées. Cette opinion prévaut chez de nombreux systématiciens tels que Endlicher ⁽⁴⁾ et Eichler ⁽⁵⁾. Pax ⁽⁶⁾ qui traite cette famille dans le *Pflanzenfamilien* d'Engler et Prantl, la classe sans hésiter dans la série des Sapindales, au voisinage des Célastracées et tout particulièrement des Buxacées. Cependant, d'autres auteurs les apparentent aux Bicornes : H. Baillon ⁽⁷⁾, en particulier, considère les Empétracées comme un « état réduit du type des Éricées ». G. Samuelsson ⁽⁸⁾ (1913) dans son étude de l'appareil reproducteur conclut à la position systématique des Empétracées parmi les Bicornes ; il envisage, en particulier, les premières segmentations de l'albumen et le mode de formation des haustoriums, mais n'aborde pas l'étude précise du développement de l'embryon.

Nous avons pu établir le type embryonomique du *Corema album* grâce à de très nombreux échantillons transmis de Coïmbre par M. le Professeur A. Fernandes.

Les deux cellules superposées, *ca* et *cb* (fig. 1) issues du zygote se divisent transversalement pour former une tétrade première en C₂ (fig. 2). La cellule basale, *cb*, du proembryon bicellulaire donne naissance à une file de cellules qui constituent la partie inférieure du suspenseur. On remarque que ces éléments, issus de *cb* (fig. 3, 4 et 5), présentent une accélération précoce des divisions cellulaires comparativement à celles de *ca*.

A partir de *ca*, se forme une tétrade seconde (fig. 6), également en C₂. Ses deux éléments supérieurs, *ce* et *cf*, prennent chacun une cloison verticale (fig. 8, 9, 10 et 11) pour former deux dyades superposées de quadrants qui engendrent ensuite les deux étages d'octants *l* et *l'* (fig. 12). Les octants supérieurs, *l*, donnent naissance à la partie cotylée s. *lato* et les octants inférieurs, *l'*, à la région hypocotylée (fig. 12 à 21). La cellule intermédiaire, *m*, de la tétrade seconde forme deux (fig. 11, 12 et 13), puis quatre (fig. 14) éléments circumaxiaux ; dans ces éléments, des cloisons périclinales (fig. 15 et 16) délimitent, vers l'extérieur, le dermatogène et, vers l'intérieur, les cellules qui vont donner naissance aux initiales de l'écorce et à celles de la stèle au sommet radicaire (fig. 17 à 21). Celles-ci s'individualisent après divisions transversales (fig. 17, à gauche), précédées parfois de nouvelles divisions longitudinales (fig. 17, à droite).

L'étage inférieur, *ci*, de la tétrade *seconde* se divise en deux éléments, *n* et *n'* (fig. 7, 10 et 11); *n* donne naissance au primordium de la coiffe, *n'* à la partie supérieure du long suspenseur filamenteux dont la base provient de *cb*.

Le meilleur guide pour interpréter nos observations est le « Principe de la correspondance des formes » : la figure 12 représente les octants, *l* et *l'*, de la 4^e génération; à la génération précédente apparaissent les quadrants (fig. 11, 10, 9 et 8), la tétrade à la 2^e génération; enfin, à la 1^{re} génération prend naissance la forme bicellulaire (fig. 4, 3 et 2), par division

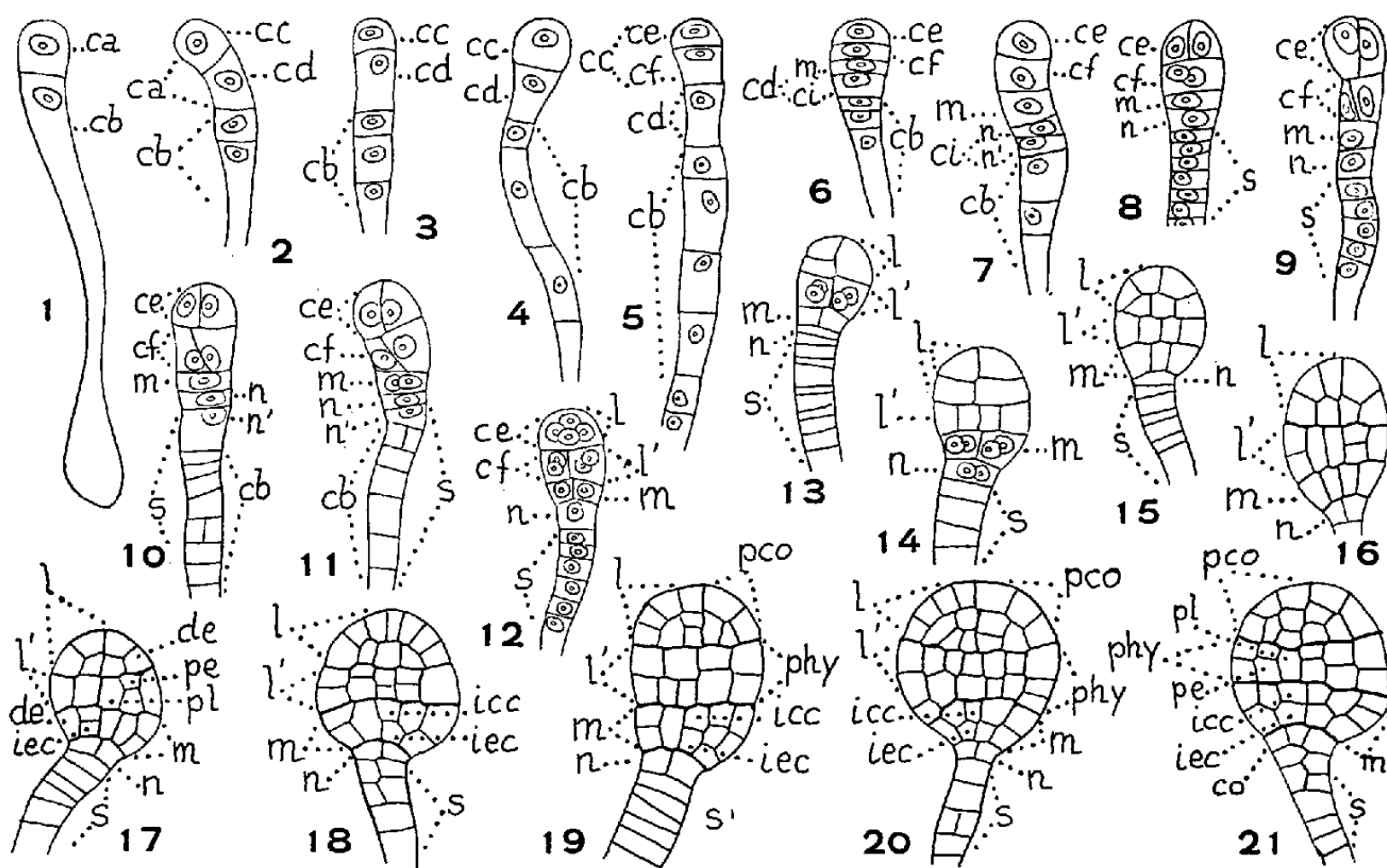


Fig. 1 à 21. — *Corema album* (L.) Don. — Les premiers termes du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc* et *cd*, cellules-filles de *ca*; *ce*, cellule-fille supérieure de *cc* qui engendre la dyade des quadrants supérieurs, puis les octants supérieurs, *l*; *cf*, cellule-fille inférieure de *cc*, qui engendre la dyade des quadrants inférieurs puis les octants inférieurs, *l'*; *pco*, région cotylée *sensu lato*, issue de *l*; *phy*, région hypocotylée, issue de *l'*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérôme; *iec* et *icc*, initiales de l'écorce et de la stèle au sommet radiculaire; *co*, coiffe; *s*, suspenseur ($G \times 320$).

du blastomère *ca*, auquel s'appliquent les lois embryogéniques. Ainsi le *Corema* appartient indubitablement à la 2^e période du système embryogénique, la cellule *cb* ne jouant aucun rôle dans la construction de l'embryon proprement dit.

Le *Corema album* se range, en outre, parmi les représentants du mégarchétype III qui comprend également toutes les espèces d'Éricacées dont le type embryonomique nous est connu : le *Pyrola rotundifolia* L. ⁽¹¹⁾, le *Rhododendron ferrugineum* L. ⁽¹²⁾, le *Vaccinium Myrtillus* L. ⁽¹³⁾ et le *Gaultheria Shallon* Pursh ⁽¹⁴⁾. Il y a donc une très proche parenté entre le *Corema* et les Éricacées. Cependant, si les destinées des étages caracté-

ristiques l , l' , m et ci , de la tétrade seconde sont identiques chez ces différentes espèces, par contre, le mode de formation de ces étages n'est pas le même : les Éricacées, en effet, présentent une tétrade seconde en A_2 tandis que celle du *Corema* est en C_2 , ce qui implique une séparation plus précoce des régions cotylée et hypocotylée.

Nous constatons, d'autre part, des différences tout à fait essentielles entre le *Corema album* et le *Buxus sempervirens* ⁽¹⁵⁾ : ce dernier appartient, en effet, dans la première période de la classification embryogénique, au mégarchétype II et il présente une tétrade en B_1 .

Ces résultats viennent renforcer les conclusions de G. Samuelsson ⁽⁸⁾ et conduisent à classer les Empétracées au voisinage immédiat des Éricacées dans la série des Éricales. C'est également à cette opinion que s'est rallié R. Wettstein ; il rangeait jadis ⁽¹⁶⁾ (1911) les Empétracées parmi les Célastrales, mais il les classa, ensuite, dans les Bicornes ⁽¹⁷⁾ (1944).

(1) A.-L. DE JUSSIEU, *Genera plantarum secundum ordines naturales disposita*, Turici Helvetorum, 1791.

(2) TH. NUTTAL, *The genera of North American plants*, 2, Philadelphia, 1818.

(3) D. DON, *Edinburgh New Phil. J.*, octobre 1826-avril 1827.

(4) S. ENDLICHER, *Genera Plantarum*, Wien, 1836-1840.

(5) A. W. EICHLER, *Blüthendiagramme*, Leipzig, 1875-1878.

(6) F. PAX, *Empetraceæ*, in A. ENGLER et K. PRANTL, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 3, n° 5, Leipzig, 1896.

(7) H. BAILLON, *Histoire des plantes*, 11, Paris, 1892.

(8) G. SAMUELSSON, *Svensk bot. Tidskrift*, 7, 1913, p. 2.

(9) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 312.

(10) R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification*, 4^e fasc., partie spéciale : deuxième période du système, Hermann, Paris, 1951.

(11) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 145.

(12) M. VEILLET-BARTOSZEWSKA, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1952.

(13) M. VEILLET-BARTOSZEWSKA, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 824.

(14) M. VEILLET-BARTOSZEWSKA, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 720.

(15) DANG-VAN-LIEM, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1844.

(16) R. WETTSTEIN, *Handbuch der Systematischen Botanik*, Leipzig und Wien, 1911.

(17) R. WETTSTEIN, *Tratado de Botanica sistematica* (traducción de la cuarta edición alemana), Madrid, 1944.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de l'humidité du milieu sur la teneur en lithium des Phanérogames*. Note de M. DIDIER BERTRAND, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Les plantes de lieux humides sont un peu plus riches en lithium que celles de mêmes familles récoltées en lieux secs et celles en provenance de bords de mers sont très riches en lithium.

Les espèces végétales qui croissent dans les milieux riches en eau (espèces aquatiques ou de lieux humides) renferment une plus forte proportion de rubidium que les espèces voisines développées dans les sols plutôt secs ⁽¹⁾, ⁽²⁾. On pouvait se demander s'il n'en serait pas de même pour le lithium.

Le dosage de ce métal ⁽³⁾ dans les échantillons rassemblés à cette occasion ⁽¹⁾ ne donne pas du tout le même résultat que pour le rubidium. Alors que pour ce dernier métal, les différences étaient très fortes entre les plantes de lieux humides et celles de lieux secs, ici les variations sont peu importantes, du même ordre de grandeur semble-t-il que celles dues aux variations de teneur du lithium dans les sols. Néanmoins l'examen des résultats est nettement en faveur du fait qu'ici aussi l'humidité favorise l'augmentation de teneur en lithium (voir quelques exemples dans le tableau I). Toutefois comme les Nymphéacées ne sont pas particulièrement riches en lithium (1,45 mg en moyenne contre 1,33 pour l'ensemble des dicotylédones) ⁽⁴⁾, il était nécessaire de pouvoir confirmer le fait. Or cette démonstration expérimentale avait été effectuée à propos du rubidium. L'analyse des mêmes échantillons [voir détails dans ⁽²⁾] (tableau II) apporte la preuve incontestable de cette influence de l'humidité sur la teneur en lithium des plantes.

TABEAU I (*).

Plantes de lieux humides.		Plantes de lieux secs.
<i>Ombellifères</i> (moyenne 0,86).		
<i>Heracleum sphondylium</i> L.....	2,32	<i>Fœniculum officinale</i> All..... 0,38
<i>Oenanthe crocata</i> L.....	1,30	<i>Chærophyllum temulum</i> L..... 0,38
<i>Composées</i> (moyenne 1,33).		
<i>Gnaphalium uliginosum</i> L.....	1,46	<i>Gnaphalium undulatum</i> L..... 0,70
<i>Lactuca perrenis</i> L.....	4,53	<i>Achillea millefolium</i> L..... 0,15
<i>Borraginées</i> (moyenne 1,85).		
<i>Myosotis palustris</i> Roth.....	3,16	<i>Myosotis intermedia</i> Link..... 0,40
<i>Labiées</i> (moyenne 1,08).		
<i>Mentha rotundifolia</i> L.....	1,12	<i>Teucrium chamædrys</i> L..... 0,77

(*) Les nombres représentent les teneurs en lithium en milligrammes par kilogramme sec.

TABLEAU II.

		Li (mg/kg sec).	
		Cultures à l'air.	Cultures sous l'eau.
<i>Veronica anagalis</i>	tiges.....	1,0	1,41
	racines.....	0,68	0,95
<i>Oënanthe phellandrium</i>	tiges.....	0,28	0,72
	racines.....	0,41	0,62
<i>Lysimachia nummularia</i> ,	tiges.....	0,52	0,62

TABLEAU III.

Familles.	Nombre échant.	Li (mg/kg).	Plantes récoltées au bord de la mer.	Li (mg/kg).
Crucifères.....	44	1,70	<i>Alyssum maritimum</i> Lansk.....	10,5
			<i>Cakile maritimum</i> Scop.....	11,5
			<i>Matthisla sinuata</i> R. B.....	25,2
Papillonacées.....	48	0,81	<i>Trifolium procumbens</i> G. C.....	15,3
Ombellifères.....	25	0,86	<i>Apium nodiflorum</i>	3,12
			<i>Helichrysum biterense</i> Coste.....	6,55
Composées.....	77	1,33	<i>Matricaria dicoidea</i> D. C.....	8,44
			<i>Circium arvense</i> Scop.....	12,1
			<i>Hyoscyamus albus</i> L.....	14,5
Solanées.....	13	2,12	<i>Thymus vulgaris</i> L.....	10,9
Labiées.....	48	1,08	<i>Salsola kali</i>	4,24
			<i>Atriplex laciniata</i> L.....	3,9
Salsolacées.....	14	1,92	<i>Euphorbia pithyusa</i> L.....	16,1
Euphorbiacées.....	6	0,79		4,36

TABLEAU IV.

	Na (g/kg).	Li (mg/kg).
<i>Senecio vulgaris</i> L.....	12,05	1,78
	25,7	1,49
<i>Leucanthenium vulgare</i>	18,7	1,02
<i>Pulicaria dysentherica</i>	21,2	0,65
<i>Gnaphalium uliginosum</i>	6,3	1,46
<i>Bellis perennis</i>	11,3	0,91
	10,2	0,87
	12,7	0,60

Mais il y a beaucoup plus : l'examen de la teneur en lithium de végétaux récoltés au bord de la mer, dans des lieux et sur des terrains très divers : Tréport (Manche), Châtelailon (Atlantique), Collioure et les Baléares (Méditerranée), révèle que celles-ci sont toutes très riches en lithium (tableau III). Comme ces végétaux sont également tous très riches en sodium, ce qui s'explique facilement, on pourrait penser que cette richesse en sodium entraîne automatiquement celle en lithium dont les propriétés chimiques sont voisines. En fait il n'en n'est certainement rien. En effet, beaucoup de composés récoltés loin de la mer dans des lieux où les plantes

d'autres familles ne présentaient pas ce caractère sont très riches en sodium. Or pour tous ces échantillons, la teneur en lithium reste normale (tableau IV) contrairement à celles récoltées au bord de la mer. La proximité de celle-ci reste donc bien un caractère nécessaire pour entraîner cette richesse exceptionnelle en lithium.

- (¹) GABRIEL BERTRAND et DIDIER BERTRAND, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 589.
- (²) GABRIEL BERTRAND et DIDIER BERTRAND, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1553.
- (³) GABRIEL BERTRAND et DIDIER BERTRAND, *Mikrochem*, 36-37, 1951, p. 1004.
- (⁴) DIDIER BERTRAND, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 787.

(Laboratoire de Chimie biologique, Institut Pasteur.)

VIROLOGIE. — *Action cytopathogène du virus poliomyélitique à l'égard d'une souche cellulaire d'origine bovine.* Note de MM. **JEAN VIEUCHANGE**, **GÉRAUD DE BRION**, **JACQUES MAURIN** et M^{me} **JACQUELINE GRUEST**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Un effet cytopathogène exercé par le virus poliomyélitique a été observé à l'égard d'une lignée cellulaire dérivée d'un rein de bovidé. Par contre, trois autres lignées de même origine étaient résistantes à l'action du virus. Ces résultats soulèvent la question de la variation de la réceptivité d'une souche cellulaire, au cours de son entretien régulier.

Les travaux consacrés à la culture du virus poliomyélitique en culture de tissus ont, jusqu'en 1954, confirmé les observations fondamentales d'Enders, Weller et Robbins ⁽¹⁾, ⁽²⁾ sur la nécessité d'utiliser des tissus de primates ⁽³⁾, ⁽⁴⁾. Mais ultérieurement, un effet cytopathogène exercé par le virus poliomyélitique a été décrit à l'égard de deux lignées cellulaires d'origine murine ⁽⁵⁾ et de plusieurs lignées dérivées du Lapin ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾; d'autre part, il a été observé que les cellules trypsinées de rein de porc étaient sensibles à l'action du virus poliomyélitique ⁽⁸⁾.

Les expériences dont nous rapportons les résultats permettent d'ajouter à cette liste, une lignée cellulaire dérivée d'un rein de bovidé.

Une souche de cellules épithéliales a été isolée au laboratoire ⁽⁹⁾ en septembre 1956 à partir d'un rein de veau. Désignée par les lettres RB_r, cette souche a été régulièrement entretenue au laboratoire par digestion trypsique, et cultivée dans le milieu de culture à base d'hydrolysate de caséine décrit par Lépine, Slizéwicz, Daniel et Paccaud ⁽¹⁰⁾, additionné de 10 % de sérum de poulain non décomplémenté. Les fibroblastes observés au cours des premières digestions ont en effet progressivement disparu et après quelques mois de repiquages réguliers, les cultures cellulaires avaient un aspect essentiellement épithélial. Les digestions trypsiques ont été effectuées à des intervalles de temps qui ne dépassaient pas sept jours et étaient de cinq jours en moyenne.

Après six mois d'entretien (soit aux environs de la 35^e digestion trypsique), la souche a été infectée avec le virus poliomyélitique et nous avons observé un effet cytopathogène. Au cours des repiquages de la lignée cellulaire, nous avons renouvelé cet essai et obtenu un résultat identique. Ces observations nous ont conduits à effectuer dans un essai ultérieur, un titrage comparatif du virus sur cellules HeLa et sur cellules RB_r. Deux séries de cultures cellulaires appartenant à chacune des deux lignées, ont été infectées avec des concentrations décroissantes de virus poliomyélitique, type I, souche 54-1342, souche isolée dans le service des virus (Dr P. Lépine). La souche avait subi plusieurs passages sur la lignée cellulaire HeLa. Cet essai nous a permis d'observer l'évolution des lésions

déterminées par le virus sur les deux variétés de cellules. Le matériel utilisé a exercé une action cytopathogène à la dilution 10^{-5} dans deux tubes sur trois tubes inoculés avec la souche HeLa et dans les trois tubes de la souche RB_I. L'évolution des lésions était en tout point comparable à celle que nous avons observée avec les cellules HeLa infectées dans les mêmes conditions.

L'action des divers types du virus poliomyélitique a été étudiée. Un essai effectué avec la souche Mahoney a confirmé l'action cytopathogène du type I sur la lignée RB_I. Dans deux autres essais les souches de virus utilisées appartenaient respectivement au type II (souche MEF_I) et au type III (souche Saukett). Ces divers essais ont montré que les trois types du virus exerçaient une action cytopathogène à l'égard des cellules de la souche RB_I ⁽¹¹⁾.

On peut tout d'abord se demander si les cellules rénales de veau de la lignée RB_I étaient sensibles à l'action du virus poliomyélitique, dès la première digestion tryptique ou, au contraire, si cette réceptivité est un caractère acquis au cours de l'entretien régulier de la lignée cellulaire.

D'autre part, les cellules rénales de bovidé sont-elles en règle, réceptives au virus poliomyélitique et celui-ci exerce-t-il à leur égard une action cytopathogène ?

La première question n'ayant pas été étudiée sur la lignée RB_I elle-même, nous avons tenté d'isoler, au laboratoire, de nouvelles lignées cellulaires à partir de divers tissus de bovidé et nous avons contrôlé leur réceptivité à l'égard du virus poliomyélitique au cours de leur entretien régulier.

Deux nouvelles lignées cellulaires de rein de bovidé adulte, désignées RB_{II} et RB_{III} ont été isolées. Une autre lignée a été obtenue à partir d'un rein d'embryon de bovidé, RB_V. Toutes ces lignées cellulaires ont été entretenues dans des conditions comparables à celles qui nous ont permis de maintenir la souche RB_I. Des passages réguliers ont été effectués pendant sept mois pour la lignée RB_{II}, pendant trois mois pour la lignée RB_{III}, et pendant six mois pour la lignée RB_V. Notons qu'il n'a pas été possible de maintenir ces lignées plus longtemps pour des raisons non élucidées avec certitude mais qui paraissent relever, soit des variations possibles des caractères des sérums utilisés, soit de la plus ou moins grande fréquence des digestions tryptiques. Quoi qu'il en soit, des cellules de deux lignées (RB_{II} et RB_{III}) ont été infectées de virus poliomyélitique type I, après la digestion tryptique originelle; les cellules de deux lignées (RB_{II} et RB_V) l'ont été après la 2^e digestion tryptique; les cellules d'une lignée (RB_V), après la 4^e digestion tryptique; les cellules d'une lignée (RB_{III}), après la 6^e digestion. Dans aucun cas, il n'a été observé de lésions morphologiques des cellules à la suite de l'inoculation du virus poliomyélitique. D'autre part, des cellules dérivées d'explants d'un rein de bovidé (RB_{IV})

cultivés selon la méthode des tubes roulants ont été infectées avec le virus poliomyélitique sans qu'on constate l'apparition d'une lésion quelconque due au virus.

Les résultats enregistrés, d'une part avec la lignée RB₁, d'autre part avec trois nouvelles lignées et des explants d'origine bovine, permettent de penser qu'il s'est produit au cours de l'entretien de la souche RB₁ une variation de la réceptivité cellulaire à l'égard du virus poliomyélitique, sans qu'il soit possible de décider si le mécanisme de cette variation est dû à l'entretien régulier de la souche dans certaines conditions et dans un certain milieu ou encore à une sélection des cellules sensibles au cours des repiquages de la lignée cellulaire ⁽¹²⁾.

- (1) J. F. ENDERS, T. H. WELLER et F. C. ROBBINS, *Science*, 109, 1949, p. 85.
- (2) J. F. ENDERS, *J. Immunol.*, 69, 1952, p. 639.
- (3) G. BARSKI, A. JEZERSKI et P. LÉPINE, *Ann. Inst. Pasteur*, 86, 1954, p. 243.
- (4) B. V. SIEGEL et M. J. MORSE, *J. Bact.*, 67, 1954, p. 612.
- (5) A. KRET, *Arch. Ges. Virusforsch.*, 6, 1955, p. 326.
- (6) F. W. SHEFFIELD et G. M. CHURCHER, *Brit. J. Exp. Path.*, 38, 1957, p. 155.
- (7) J. L. MELNICK et K. HABEL, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 526.
- (8) L. F. GUÉRIN et M. M. GUÉRIN, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 96, 1957, p. 322.
- (9) G. DE BRION et J. GRUEST, *Ann. Inst. Pasteur*, 92, 1957, p. 426.
- (10) P. LÉPINE, P. SLIZEWICZ, PH. DANIEL et M. PACCAUD, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 654.

(11) La réceptivité de la lignée RB₁ à l'égard de divers virus (variole, vaccine, groupe ECHO, groupe coxsackie) a été également étudiée; les résultats obtenus seront publiés ultérieurement dans les *Annales de l'Institut Pasteur*.

(12) Inversement Vogt et Dulbecco (*Virology*, 5, 1958, p. 425) ont observé l'apparition d'une résistance à l'égard du virus poliomyélitique chez une lignée (S₃) développée à partir d'un clone de la souche HeLa et suggèrent l'existence de variants préexistants dans la population S₃.

La séance est levée à 15 h 20 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1959.

(Suite et fin).

Id. Exploration du Parc national Albert. Mission J. de Heinzelin de Braucourt (1950) fasc. 4. 1. *Quaternary fish-fossils*, by, P. H. GREENWOOD. 2. *Oiseaux fossiles*, par RENÉ VERHEYEN. 3. *Mammifères fossiles*, par A. TINDELL HOPWOOD et XAVIER MISONNE. Bruxelles, 1959; 1 vol. 28 cm.

Id (deuxième série), fasc. 8. *Eugregarines parasites de Coléoptères*, par JEAN THÉODORIDÈS et PIERRE JOLIVET. Bruxelles, 1959; 1 vol. 28 cm.

Id. (deuxième série), fasc. 9. 1. *Myriapodes et leurs parasites*, par C. A. W. JEEKEL, ODETTE TUZET, JEHANNE FRANÇOISE MANIER, PIERRE JOLIVET. 2. *Monommidae*, par HEINZ FREUDE. Bruxelles, 1958; 1 vol. 28 cm.

Plant Growth Substances, by L. J. AUDUS. London, Leonard Hill Ltd, 1959; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Raoul Combes).

A la mémoire de quinze savants français, lauréats de l'Institut, assassinés par les Allemands 1940-1945. Ouvrage publié par le COMITÉ A LA MÉMOIRE DES SAVANTS FRANÇAIS VICTIMES DE LA BARBARIE ALLEMANDE 1940-1945. Paris, 1959; 1 fasc. 27 cm (présenté par M. Roger Heim).

Catalogo astrografico. Sezione Vaticana Decl. da $+55^{\circ}$ a $+65^{\circ}$. Appendice V. *Corrections to Stein's list of astrographic double stars and to the Vatican astrographic zone in general*, by J. DE KORT. Città del Vaticano, Specola Vaticana, 1958; 1 fasc. 32 cm.

Ministère de l'agriculture. Jardin botanique de l'État. *Flore générale de Belgique. Spermatophytes*, vol. III, fasc. II, par ANDRÉ LAVALRÉE. *Rubus*, par JOSEPH LEGRAIN. Bruxelles, 1959; 1 vol. 25 cm.

Note sulla batteriosi del pioppo, por WALTER VIVANI. Estratto da *Cellulosa e Carta*, n. 2, 1959. Casale Monferrato, Italie; 1 tirage à part 29,5 cm.

Organisation européenne pour la recherche nucléaire. Rapport annuel. Genève, CERN, 1958; 1 fasc. 29,5 cm.

Kours mineralogii, par E. K. LAZARENKO. Part I. Lvov, Publications de l'Université, 1958; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Académie royale des sciences coloniales. *Mémoires*, t. IX, fasc. 2. *Les syénites métasomatiques du massif de Kirumba. Contribution à la lithogenèse des volcans du Kivu (Congo belge)*, par MARCEL-E. DENAEYER. Bruxelles, 1959; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Jean Wyart).

Symposium internacional de topologia algebraica, publicado par LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, 1958; 1 vol. 26 cm.

Somes notes on the Royal Swedish Academy of Science, by ARNE HOLMBERG. Second. revised edition. Stockholm, 1959; 1 fasc. 21 cm.

Zaklady röntgenodiagnostiky vinternej praxi (Principes de radiodiagnostic dans la pratique médicale interne), par VLADIMIR PISUT. Bratislava, Nakladatel' stvo Slovenskej Akadémie vied a umeni, 1952; 1 vol. 24,5 cm.

Maly rusko-slovensky lekarsky slovník (Petit dictionnaire médical russe-slovaque), par LADISLAV DUBAY. Bratislava, Vydavatel' stvo slovenskej Akadémie vied, 1953; 1 vol. 17 cm.

Všeobecná epidemiologia (Épidémiologie générale), par VOJTECH BARDOS. Bratislava, Vydavatel' stvo Slovenskej Akadémie Vied, 1954; 1 vol. 25 cm.

Birmingham natural history and Philosophical Society. Centenary Celebrations 1958. *The records of the Society and the story they Tell*, by K. L. KENRICK; 1 fasc. 21,5 cm.

L'industrie atomique en France et dans le monde, par CLAUDE BENOIT, in revue *Perspectives*. Paris, Dunod, 1959; 1 fasc. 21,5 cm.

Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international*. Vol. II. U. R. S. S., sous la direction de B. K. LIKHAREV. Fasc. 4 *Bibliographie, Index des auteurs, Index stratigraphique, Index alphabétique, Liste des auteurs des articles*. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1959; 1 vol. 21 cm.

Introduction aux nombres transcendants, par THÉODOR SCHNEIDER. Traduit de l'Allemand par PIERRE EYMARD. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 fasc. 24 cm.

IIIrd World Congress of cardiology 1958. Abstracts of Symposia. *Nervous control of peripheral circulation*, by CORNEILLE HEYMANS, BJORN FOLKOW. Bruges, Ste-Catherine Press Ltd, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

Baroreceptor and Chemoceptor reflexes in monkeys, by CORNEILLE HEYMANS. Extrait de *Circulation research*, vol. VI, n° 5, 1958; 1 fasc. 27 cm.

Archives internationales de Pharmacodynamie et de Thérapie; vol. CXIV, fasc. I : *Succinylcholine and Blood pressure homeostasis*, by CORNEILLE HEYMANS, G. R. DE VLEESCHHOUWER; vol. CXVI, fasc. I-II : *New Studies on aerosols*. IV. *Effect of fine dust particles on excised guinea-pig's lung before and after sympathomimetic aerosols*, by LUCIEN DAUTREBANDE, A. L. DELAUNOIS, CORNEILLE HEYMANS. Gand et Bruxelles, 1958; 2 fasc. 24 cm.

Substances curarisantes et homéostasie de la pression artérielle, par CORNEILLE HEYMANS. Amsterdam, Elsevier publishing company, s. d.; 1 fasc. 24,5 cm.

Faculté des sciences de l'Université de Paris. *Physique des solides. Propriétés optiques des semi-conducteurs*. Cours de MINKO BALKANSKI. Fasc. I. Année scolaire 1958-1959; 1 fasc. 27 cm (multicopié).

Université de Paris. Les conférences du Palais de la découverte. Série A, n° 249, 1959 : *Leucémies et influences hormonales*, par G. RUDALI; 1 fasc. 18 cm.

Id. série B, n° 27, 1959 : *Phénomènes astrophysiques et événements terrestres*, par GIORGIO PICCARDI; 1 fasc. 21 cm.

Les savants de l'Afrique centrale. Essai sur la physionomie, la structure et le dynamisme des formations végétales ligneuses des régions sèches de la République centrafricaine, par ROGER SILLANS. Préface de JEAN-L. TROCHAIN, in *Encyclopédie biologique-LV*. Paris, éditions Paul Lechevalier, 1958; 1 vol. 27,5 cm.

Économie forestière nord-africaine; t. III : *Description forestière du Maroc*, par PIERRE

BOUDY. 2^e édition entièrement revue et augmentée. Paris, Éditions Larose, 1958; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Philibert Guinier).

La culture des tissus végétaux. Techniques et réalisations, par ROGER-J. GAUTHERET. Paris, Masson, 1959; 1 vol. 25 cm.

L'avenir de l'homme, par PIERRE TEILHARD DE CHARDIN. Paris, Éditions du Seuil, 1959; 1 vol. 19 cm.

Max-Planck-Festschrift 1958, von W. FRANK. Berlin, Veb Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1959; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

En Haandvaerkets bog fra det 18. Aarhundrede; Descriptions des arts et métiers 1760-1788, af SVEND ERIKSEN. Extrait de *Fund og Forskning i det kongelige biblioteks Samlinger*, V-VI, 1958-1959. Copenhagen, Research in the collections of the Royal Library, 1959.

Académie des sciences de Géorgie. *Zony koultournykh rastenii v Grouzii. Resioume*, par N. KETSKHOVELI (Zones de cultures de plantes en Géorgie. Résumé). Tbilisi, 1957; 1 fasc. 26 cm (en langue russe).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 AOUT 1959.

PRÉSIDENCE DE M. GABRIEL BERTRAND.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie est informée :

— de la 32^e Session de l'INSTITUT INTERNATIONAL DE STATISTIQUE qui aura lieu, à Tokyo, du 30 mai au 9 juin 1960;

— des cérémonies organisées par l'Académie de médecine, à Wroclaw, en l'honneur du Professeur **JAN EVANGELISTA PURKYNĚ**, qui auront lieu les 23 et 24 octobre 1959.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Nouvelle méthode pour déterminer les formules qui correspondent à des éléments universels de décision.*

Note de M. ALAN ROSE, présentée par M. Louis de Broglie.

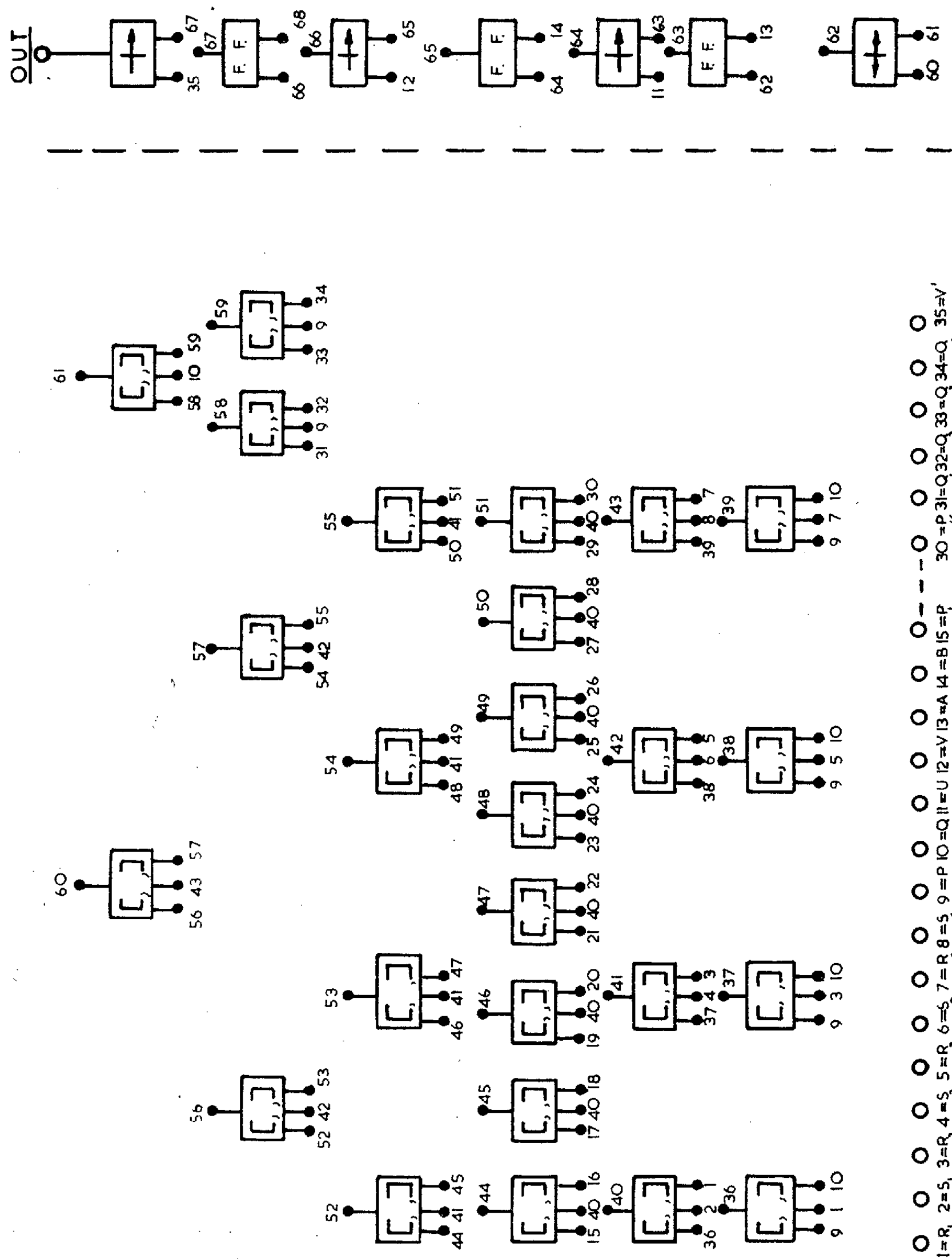
On a développé dernièrement ⁽¹⁾ une méthode pour se servir d'un calculateur logique pour énumérer toutes les formules à quatre variables qui correspondent à des éléments universels de décision. On a trouvé depuis le moyen de réduire le nombre des éléments de décision employés de 935 à 33, dont trois seront des flip-flops ⁽²⁾. Cette nouvelle méthode pourra facilement s'étendre à des formules ayant plus de quatre variables.

Nous constatons d'abord qu'en se servant de la notation première, l'on a

$$(1) \quad \Phi(X, Y, Z, W) =_T [[[[P_1, W, P_2], Z, [P_3, W, P_4]], Y, [[P_5, W, P_6], Z, [P_7, W, P_8]]], X, [[[P_9, W, P_{10}], Z, [P_{11}, W, P_{12}]], Y, [[P_{13}, W, P_{14}], Z, [P_{15}, W, P_{16}]]]]]$$

et qu'en fixant les valeurs de R, S des quatre manières possibles, on peut faire prendre à la formule $[[P, R, Q], S, R]$ la même valeur que n'importe laquelle des formules P, Q, 1, 0. Nous constatons aussi qu'en fixant les valeurs de Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 de huit manières différentes, on peut faire prendre à la formule $[[Q_1, P, Q_2], Q, [Q_3, P, Q_4]]$, pour tous les quatre choix de valeurs pour P, Q, la même valeur que n'importe laquelle des huit formules $P \vee Q, P \& Q, P \rightarrow Q, P \nrightarrow Q, P \leftrightarrow Q, P \nleftrightarrow Q, P/Q, P \downarrow Q$.

Ainsi, on peut se servir de l'équation (1) pour construire un mécanisme de décision ⁽³⁾ à 20 entrées auquel, en réglant d'avance les entrées qui correspondent à P_1, \dots, P_{16} , on pourra faire prendre l'aspect d'un mécanisme de décision pour n'importe quelle formule $\Phi(X, Y, Z, W)$. De même, on peut construire un second mécanisme auquel, en réglant convenablement d'avance les entrées qui correspondent à Q_1, \dots, Q_4 , on pourra faire prendre l'aspect d'un élément de décision pour n'importe quel foncteur $\Psi(P, Q)$. On peut aussi se servir de quatre mécanismes de décision pour les formules $[[P, R, Q], S, R]$, les variables R et S étant remplacées par les variables R_1 et S_1, \dots, R_4 et S_4 dans les cas respectifs, pour simuler la correspondance de chaque entrée X, Y, Z, W à P, Q, 1 ou 0. Dénotons, pour un choix déterminé de valeurs pour $P_1, \dots, P_{16}, Q_1, \dots, Q_4, R, S$, les formules qui correspondent aux deux premiers mécanismes par $\Psi_1(P, Q)$,



1=R, 2=S, 3=R₂, 4=S₂, 5=R₃, 6=S₃, 7=R₄, 8=S₄, 9=P, 10=Q, 11=U, 12=V, 13=A, 14=B, 15=P, 16=P, 17=Q, 18=Q, 19=Q, 20=Q, 21=Q, 22=Q, 23=Q, 24=Q, 25=Q, 26=Q, 27=Q, 28=Q, 29=Q, 30=Q, 31=Q, 32=Q, 33=Q, 34=Q, 35=Q, 36=Q, 37=Q, 38=Q, 39=Q, 40=Q, 41=Q, 42=Q, 43=Q, 44=Q, 45=Q, 46=Q, 47=Q, 48=Q, 49=Q, 50=Q, 51=Q, 52=Q, 53=Q, 54=Q, 55=Q, 56=Q, 57=Q, 58=Q, 59=Q, 60=Q, 61=Q, 62=Q, 63=Q, 64=Q, 65=Q, 66=Q, 67=Q, 68=Q, 69=Q, 70=Q

$\Psi_2(P, Q)$ respectivement. Alors ce choix correspondra à une définition du foncteur Ψ_2 si ⁽¹⁾

$$(A) \quad \sim (\exists P)(\exists Q)(\Psi_1(P, Q) \leftrightarrow \Psi_2(P, Q)).$$

Introduisons maintenant des variables additionnelles A, B, U, V, V' et définissons ainsi qu'il suit les ensembles $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3$ de choix de valeurs pour des sous-ensembles de l'ensemble de toutes les variables propositionnelles que nous étudions.

\mathcal{E}_1 est un ensemble de cinq choix de valeurs pour P, Q, U, A , où, lorsqu'il s'agit des quatre premiers choix, les variables P, Q prennent toutes les quatre combinaisons de valeurs, tandis qu'elles prennent toutes deux la valeur F s'il s'agit du cinquième choix. $U(A)$ ne prend la valeur T que lorsqu'il s'agit du quatrième (cinquième) choix.

\mathcal{E}_2 est un ensemble de $5 \cdot 2^8$ choix de valeurs pour $P, Q, U, A, R_1, \dots, R_4, S_1, \dots, S_4, V, B$. Si, pour un arrangement particulier, α_i est le $i^{\text{ème}}$ des 2^8 choix de valeurs pour $R_1, \dots, R_4, S_1, \dots, S_4$, alors, lorsqu'il s'agit du $(5(i-1) + j)^{\text{ème}}$ choix de \mathcal{E}_2 ($1 \leq i \leq 2^8, 1 \leq j \leq 5$), P, Q, U, A prennent les mêmes valeurs que lorsqu'il s'agit du $j^{\text{ème}}$ choix de \mathcal{E}_1 et $R_1, \dots, R_4, S_1, \dots, S_4$ prennent les mêmes valeurs que lorsqu'il s'agit de α_i . $V(B)$ ne prend la valeur T que lorsqu'il s'agit du $(5 \cdot 2^8 - 1)^{\text{ème}}$ (dernier) choix de valeurs.

\mathcal{E}_3 se définit de façon semblable par rapport à $P, Q, U, A, R_1, \dots, R_4, S_1, \dots, S_4, V, B, Q_1, \dots, Q_4, V'$.

Pour chacun des 2^{16} choix de valeurs pour P_1, \dots, P_{16} le calculateur parcourt tous les choix de valeurs du \mathcal{E}_3 correspondant. On fait correspondre à T l'entrée 68 (réglée de nouveau) à la fin de chaque examen d'un \mathcal{E}_3 , et alors seulement. Il s'ensuit de (A) que la sortie 64 correspond à F sauf quand on examine l'avant-dernier choix d'un \mathcal{E}_1 . Dans ce dernier cas la sortie 64 correspond à T si la définition en question convient au Ψ_2 dont il s'agit, et seulement dans ce cas. De même, lorsqu'on examine l'avant-dernier choix d'un \mathcal{E}_2 , la sortie 66 correspond à l'impossibilité de définir, par aucune méthode permise, le Ψ_2 dont il s'agit, et la dernière sortie correspond, lorsqu'on examine l'avant-dernier choix d'un \mathcal{E}_3 , à l'assertion que les valeurs de P_1, \dots, P_{16} déterminent une formule qui correspond à un élément universel de décision. Dans tous les autres cas ces sorties correspondent à F .

(1) *Z. Math. Log.*, 4, 1958, p. 1.

(2) *Z. Math. Log.*, 4, 1958, p. 169.

(3) Ce mécanisme est indiqué dans le coin supérieur à gauche de la figure. Celle-ci montre tous les éléments de décision et leurs connections. Deux points portant le même numéro doivent être considérés comme reliés. Dans le mécanisme en question les entrées portent les nos 15, ..., 30, 40, ..., 43 et la sortie a le no 60.

(4) *Comptes rendus (Varsovie)*, Classe III, 21, 1930, p. 30; *Amer. J. Math.*, 28, 1906, p. 159.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les fonctions matricielles de la classe de Hardy H_2* . Note (*) de M. PESI MASANI, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Nous démontrons que la limite radiale de chacune des fonctions matricielles de la classe de Hardy H_2 est le produit d'une fonction optimale de H_2 par une fonction à valeurs unitaires, p.p.; de plus, le produit de la dernière fonction par une matrice (constante) de projection admet un prolongement analytique qui appartient à H_∞ : c'est le meilleur résultat, valable pour tous les rangs.

1. Soit Ψ_+ une fonction (non nulle) matricielle $q \times q$, définie dans le disque $D_+ = [|z| < 1]$ et de la classe H_2 . Alors sa limite radiale Ψ appartient à L_2^{0+} sur le cercle $C = [|z| = 1]$, et rang $\Psi = \text{Cte } \rho$, p.p. où $1 \leq \rho \leq q$, cf. (1), § 2. Soit

$$(1.1) \quad F'(e^{i\theta}) = \Psi(e^{i\theta}) \Psi^*(e^{i\theta}) \in L_1.$$

Alors F est la densité spectrale d'un processus stochastique (P. S.) vectoriel, régulier. D'après (1), 3.1 ce P. S. possède une fonction génératrice

$$(1.2) \quad \Phi = \Omega \sqrt{G}, \quad \Omega \in L_2^{0+}, \quad \Omega_+(0) = I,$$

où G est la matrice d'erreur. Donc $F' = \Phi \Phi^* = \Omega G \Omega^*$. Puisque F' , Φ , Ψ ont le même rang ρ , p.p., et $\det \Omega \neq 0$, il s'ensuit que rang $G = \rho$.

Dans un autre Mémoire, (2), 2.9, nous avons démontré que

$$(1.3) \quad \Psi_+(0) \Psi_+^*(0) \prec G = \Phi_+(0) \Phi_+^*(0),$$

où l'on écrit $A \prec B$ pour signifier que $B - A$ est une matrice définie, non négative. Ceci suggère que nous appelions *optimale* une fonction $\Phi \in L_2^{0+}$, si elle est la fonction génératrice d'un P. S. régulier, et que nous appelions aussi *associée optimale* d'une fonction $\Psi_+ \in H_2$, la fonction génératrice d'un P. S. ayant la densité spectrale $\Psi \Psi^*$.

2. Notre théorème principal est le suivant :

2.1. THÉORÈME DE FACTORISATION. — Soit Ψ_+ une fonction (non nulle) de H_2 , Φ son associée optimale et J la matrice de projection sur le contre-domaine de $\Phi_+(0) \succ 0$, traitée comme une opération linéaire d'espace euclidien de dimension q . Alors

$$(1) \quad \Psi(e^{i\theta}) = \Phi(e^{i\theta}) S(e^{i\theta}) \quad \text{p.p.},$$

où S est mesurable et a des valeurs unitaires p.p. De plus, la fonction $\chi = JS \in L_2^{0+}$, et

$$(2) \quad \Psi_+(z) = \Phi_+(z) \chi_+(z), \quad \chi_+(z) \chi_+^*(z) \prec I \quad (z \in D_+).$$

Pour la démonstration, soit G , Ω comme dans (1.2). Alors $R = \Omega^{-1} \Psi$ admet la décomposition

$$R = \sqrt{(RR^*)} S = \sqrt{GS}, \quad S(e^{i\theta}) \text{ unitaire p.p.}$$

Quand $\varphi = q$ la matrice $\mathbf{S}(e^{i\theta})$ est bien déterminée et mesurable. Au cas où $1 \leq \varphi \leq q$, nous réduirons la matrice $\sqrt{\mathbf{G}}$ à la forme diagonale. Puis les composantes de la matrice transformée de \mathbf{S} peuvent être choisies mesurables, et il s'ensuivra que les composantes de la matrice \mathbf{S} elle-même seront mesurables. Donc

$$(3) \quad \Psi = \Omega \mathbf{R} = \Omega \sqrt{\mathbf{G}\mathbf{S}} = \Phi \mathbf{S} \quad (\mathbf{S} \in \mathbf{L}_\infty),$$

qui donne (1). Puis nous allons démontrer le

2.2. LEMME. — $\sqrt{\mathbf{G}\mathbf{S}} \in \mathbf{L}_\infty^{0+}$.

Démonstration. — Soit \mathbf{H} comme dans (1) (1.5). Alors, d'après (3),

$$(4) \quad \Psi = \Omega \sqrt{\mathbf{G}\mathbf{S}} = \Omega \mathbf{G}\mathbf{H}\mathbf{S} = \mathbf{F}'(\Omega^{*-1}\mathbf{H}\mathbf{S}) = \mathbf{F}'\mathbf{W},$$

où, par (1.2),

$$\mathbf{F}' = \Omega \mathbf{G} \Omega^* = \Phi \Phi^* \quad \text{et} \quad \mathbf{W} = \Omega^{*-1} \mathbf{H} \mathbf{S}.$$

Or, nous employons une idée de Helson et Lowdenslager (3) (th. 10). Selon (4), 2.2, $\Omega^{-1} \in \mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$ et correspond à l'innovation $\mathbf{g}_0 \in \mathfrak{M}_\infty$ d'un P.S. $(\mathbf{f}_n)_n$ régulier, ayant la densité spectrale \mathbf{F}' . Par conséquent,

$$\mathbf{W}^* = \mathbf{S}^* \mathbf{H} \Omega^{-1} \in \mathbf{L}_{2,\mathbf{F}},$$

et alors, d'après (4),

$$(5) \quad \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-ki\theta} \sqrt{\mathbf{G}\mathbf{S}} d\theta = (\Omega^{-1}, \mathbf{W}^* e^{ki\theta})_{\mathbf{F}}.$$

Supposons

$$\mathbf{g}_0 = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^n \mathbf{A}_k^{(n)} \mathbf{f}_{-k}, \quad \mathbf{P}_n(e^{i\theta}) = \sum_{k=0}^n \mathbf{A}_k^{(n)} e^{ki\theta}.$$

Alors, d'après (4), 2.1, $\lim_{n \rightarrow \infty} \mathbf{P}_n = \Omega^{-1}$ en $\mathbf{L}_{2,\mathbf{F}}$, d'où

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\mathbf{P}_n, \mathbf{W}^* e^{ki\theta})_{\mathbf{F}} = (\Omega^{-1}, \mathbf{W}^* e^{ki\theta})_{\mathbf{F}}.$$

Mais par (4), puisque $\mathbf{P}_n \Psi \in \mathbf{L}_2^{0+}$,

$$(\mathbf{P}_n, \mathbf{W}^* e^{ki\theta})_{\mathbf{F}} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathbf{P}_n \Psi e^{-ki\theta} d\theta = \mathbf{0} \quad (k < 0).$$

Donc le dernier membre ainsi que le premier de (5) sont nuls pour $k < 0$.

C. Q. F. D.

A partir d'ici la démonstration du théorème 2.1 peut se compléter aisément, puisque d'après (4)

$$\Psi = \Phi \chi \quad \text{et} \quad \chi = \mathbf{J}\mathbf{S} = \mathbf{H} \sqrt{\mathbf{G}\mathbf{S}} \in \mathbf{L}_2^{0+}.$$

3. Selon le théorème 2.1, c'est la fonction $\chi = \mathbf{J}\mathbf{S}$ de rang dégénéré et non la fonction \mathbf{S} à valeurs unitaires, qui appartient à \mathbf{L}_∞^{0+} pour $1 \leq \varphi < q$.

(Bien entendu $\chi = \mathbf{S}$, si $\varphi = q$.) La raison de ce résultat découle du lemme suivant, dont la démonstration sera omise ici :

3.1. LEMME. — Soit s_1, s_2 deux fonctions, complexes, optimales et de \mathbf{L}_∞^{0+} telles que $|s_1|^2 + |s_2|^2 = 1$ p.p. Alors il n'y a aucune fonction \mathbf{S} matricielle 2×2 , à valeurs unitaires et de la classe \mathbf{L}_∞^{0+} , ayant s_1, s_2 dans une ligne.

Ceci posé, prenons un P.S. régulier de dimension 2, pour lequel

$$(1) \quad \mathbf{G} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \Phi = \Omega \sqrt{\mathbf{G}} = \begin{bmatrix} \varnothing_{11} & 0 \\ \varnothing_{21} & 0 \end{bmatrix}.$$

Il est facile de voir que pour la fonction

$$\Psi = \begin{bmatrix} \varnothing_{11}s_1 & \varnothing_{11}s_2 \\ \varnothing_{21}s_1 & \varnothing_{21}s_2 \end{bmatrix} \in \mathbf{L}_2^{0+},$$

où s_1, s_2 sont comme dans 3.1, la fonction $\mathbf{S} \notin \mathbf{L}_\infty^{0+}$. Ainsi la présence de \mathbf{S} et de χ dans le théorème 2.1 est essentielle; autrement dit, sous ce rapport ce théorème ne peut pas être renforcé.

(*) Séance du 10 août 1959.

(¹) P. MASANI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 360.

(²) P. MASANI, *Surveys and Contributions to the Theory of Probability*, Stockholm, 1959.

(³) H. HELSON et D. LOWDENSLAGER, *Acta Math.*, 99, 1958, p. 165-202.

(⁴) P. MASANI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 496.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la structure des tourbillons électroconvectifs.*

Note de M. **JULIAN JOSEPHSON**, transmise par M. Henri Villat.

Les observations de Henri Bénard ont relevé les aspects et caractères physiques sous lesquels se présentent les mouvements de convection thermique dans les liquides. M. Bénard a mis en évidence l'existence des tourbillons cellulaires et des tourbillons en bandes, ou en chaîne. D. Avsec et M. Luntz ont complété ces études en mettant en évidence l'existence des tourbillons électroconvectifs. Dans les deux cas la convection a lieu par le transport linéaire de la matière par la matière. La théorie des tourbillons convectifs a été l'objet d'études peu nombreuses. Signalons comme essentielle celle de Lord Rayleigh. Mentionnons aussi celles qui en dérivent : de A. R. Law, B. Brunt, H. Jaffrey. Les conclusions de P. Vernotte se rapprochent davantage de conditions aux limites conformes. La plus grande lacune de toutes ces théories consiste certainement dans l'impossibilité d'expliquer les rotations quasi-circulaires des particules liquides autour de leurs axes.

En vue de donner à cette question une réponse concrète nous avons repris l'étude de la structure des tourbillons électroconvectifs en envisageant le dispositif d'expérience suivant : un fil fin, par exemple en tungstène, de $0,3 \text{ mm}^2$ de diamètre et de 400 mm de longueur, a été placé à l'intérieur d'un corps creux cylindrique, plein ou maillé, de 300 mm de diamètre et de 500 mm de hauteur. On a fait passer à travers le fil fin un courant alternatif ou continu, alimenté par une source de basse tension et réglé au moyen d'un rhéostat, tandis que le cylindre a été mis en contact avec un pôle négatif de haute tension électrostatique. En agissant à la fois sur les deux sources (haute et basse tensions) on arrive à provoquer des oscillations rotationnelles, tout d'abord de l'air contenu entre le fil conducteur et la paroi intérieure du cylindre, puis, la rotation du fil lui-même. On contrôle facilement l'amplitude Ω (écartement maximum du fil par rapport à son axe) et la fréquence de rotation f . Pour certains rapports de E/i , on obtient toute une gamme d'ondes sonores. Ce phénomène est reproductible dans les gaz de natures diverses. Nous avons reproduit cette expérience dans un milieu fluide fortement saturé de vapeurs (air atmosphérique à 25°C). Lorsqu'un régime de rotation quelconque avait été atteint, nous avons supprimé brusquement le fil fin, en le retirant du cylindre et en le remplaçant par une injection de charges électrostatiques positives. On constate que la colonnette d'air conductrice ainsi formée continue à osciller rotationnellement et que les ions de signes contraires venant du cylindre ne se mélangent pas avec les ions ascendants de la partie centrale. On réalise ainsi, à grande échelle, une cellule d'un tourbillon convectif. D'après toute une série d'expériences reproduites dans

des différentes conditions, nous avons conclu que les ions de signes contraires ne se neutralisent pas grâce à l'existence du champ magnétique H engendré par i et tourbillonnant autour de i . Ce champ sépare plus ou moins ces ions et constitue pour eux une certaine barrière.

Puis, nous avons conclu que la rotation propre des particules d'une cellule autour de son axe est un résultat de l'effet d'une interaction entre le champ électrique et le champ magnétique étudié et mis en évidence précédemment par M. O. Yadoff ⁽¹⁾.

En effet, lorsqu'un certain rapport entre l'intensité du champ électrique E et la force du champ magnétique H est atteint, la colonnette fluide transportant le courant électrique i oscille rotationnellement autour de son axe avec l'amplitude Ω et la fréquence f constantes. En changeant les E et H on modifie le régime de fonctionnement des Ω et f . L'effet optimum est obtenu au moyen du dispositif à symétrie parfaite que nous venons de décrire.

Dans ces conditions les composantes E et H doivent être perpendiculaires entre elles. Pour les études précises des rapports E/H il faut utiliser un fil très fin de préférence en platine de 0,1 mm de diamètre parcouru par un courant i de faible intensité, qui ne produit pas en absence de E l'incandescence du fil. On a constaté que les oscillations s'amorcent lorsque E atteint 1 kV/cm. Une autre condition limite, c'est le champ magnétique destructif : le phénomène s'arrête lorsque H augmente à peu près neuf fois la valeur initiale. A ce moment tous les électrons émis par E sont déviés hors du domaine de i par le champ H .

Nous avons observé aussi que les tourbillons ainsi organisés s'accompagnent d'une électroluminescence très prononcée. La lumière violette verdâtre tourne elle-même autour du fil tournant. On peut facilement réaliser dans la colonnette tournante deux ou plusieurs harmoniques. L'effet de l'interaction électromagnétique provoque certaines oscillations avec l'émission des ondes sonores ressemblant à des tonnerres.

Les observations que nous venons de décrire ont sans doute une certaine importance générale. Elles peuvent en effet donner une explication logique de la formation des cyclones et des trombes.

(1) *Transactions of the New York Academy of Sciences*, ser. II, vol. 16, No 7, p. 343-347, 1954.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur l'influence des caractéristiques générales d'une automobile et du facteur vitesse sur la stabilité en freinage.* Note de M. JEAN ODIER, présentée par M. Joseph Pérès.

Intérêt d'introduire, dans les calculs de freinage automobile à grande vitesse, même en ligne droite, les réactions latérales qui se développent du fait de l'inégalité d'action des freins conjugués aux caractéristiques générales du véhicule, en particulier au facteur de « tenue de route ». Calcul de ces réactions latérales. Applications diverses.

Les essais pratiques montrent que la stabilité de freinage d'une automobile en ligne droite est influencée entre autres par la vitesse (quand celle-ci est élevée) et les caractéristiques générales du véhicule, résultats que la théorie classique du freinage n'explique souvent pas, parce qu'elle ne considère que les réactions longitudinales du sol et suppose les freins parfaits.

La présente Note a pour but de fournir les formules des réactions latérales Y qui se développent, même en freinage en ligne droite, sous l'action conjuguée de l'inégalité d'action des freins (qui ne sont jamais parfaits), et des caractéristiques d'envirage des pneumatiques; la connaissance de ces réactions Y — celles longitudinales X étant bien connues —, fournit pour chaque essieu la résultante totale du sol type $\sqrt{X^2 + Y^2}$, qui doit rester inférieure à l'adhérence de l'essieu pour éviter le blocage de celui-ci avec ses conséquences, particulièrement dangereuses à grande vitesse quand il y a blocage du seul essieu arrière (tête à queue).

Soit donc un véhicule de masse M , d'empattement L , de voie E , freinant en palier à la vitesse V avec une décélération de valeur absolue j que nous supposons fournie seulement par les freins de roue; soit I le moment de l'inertie de la voiture par rapport à la verticale (axe central d'inertie) du centre de gravité G supposé dans l'axe de la voiture (véhicule centré).

On figure chaque essieu par une roue fictive équivalente dont les points d'impact au sol A (avant) et A' (arrière) sont distants respectivement de a et a' de G .

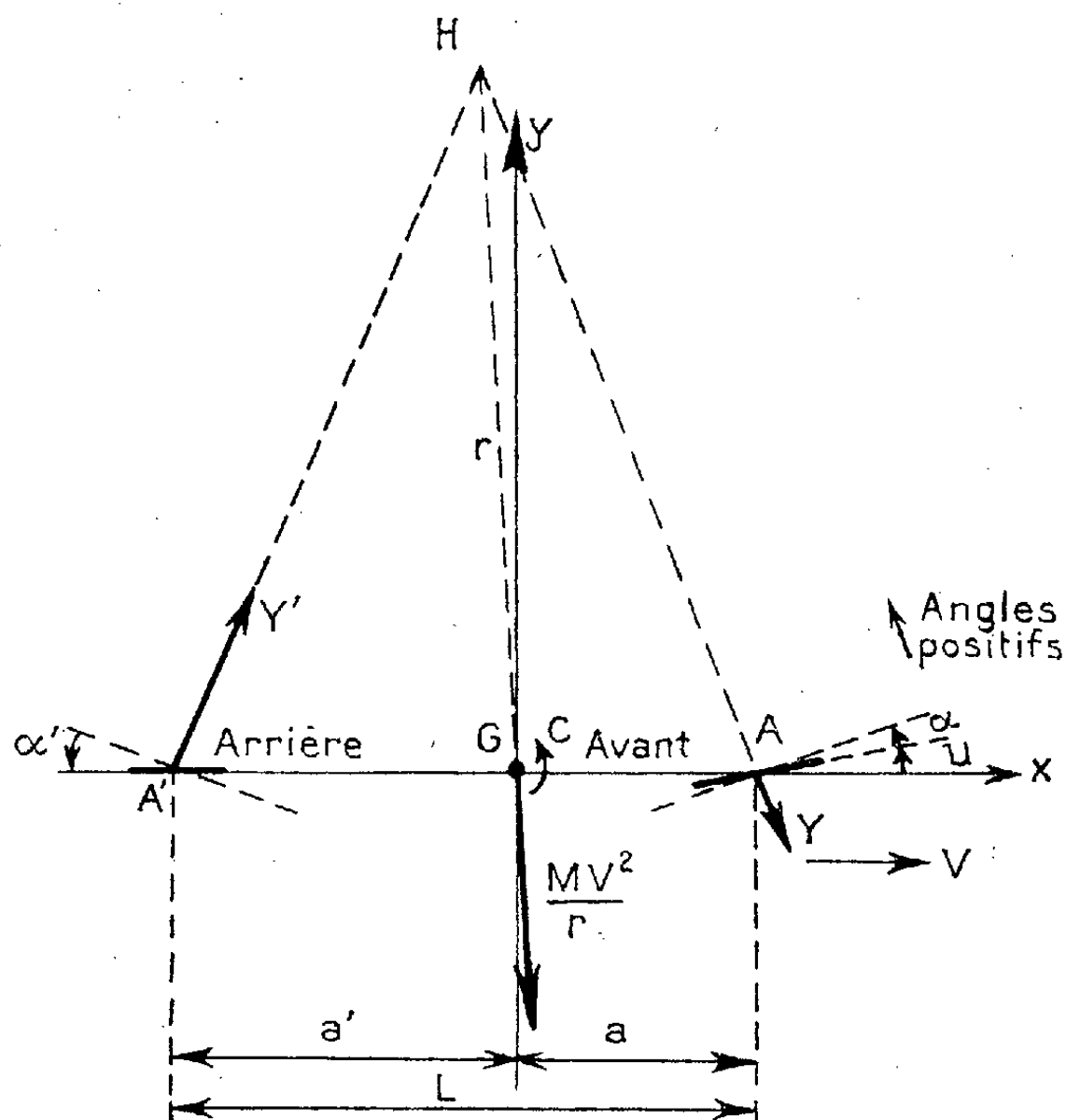
On appelle K , K' les résistances à la dérive des roues fictives avant et arrière et α , α' les angles de dérive correspondants.

On suppose pour plus de généralité l'essieu avant braqué d'un angle u (petit), le cas $u = 0$ figurant le freinage en ligne droite.

Du fait de l'inégalité d'action des freins entre le côté gauche et le côté droit du véhicule, les réactions longitudinales du sol sur le véhicule engendrent un couple de pivotement $C = iEMj/2$ (où i est un coefficient d'irrégularité — égal par exemple à 0,1 —, fixant la valeur de la différence iMj des réactions du sol entre gauche et droite). On suppose u assez petit (c'est toujours le cas à grande vitesse) pour négliger devant C le couple dû à la réaction longitudinale X du sol sur l'essieu avant.

Les axes Gx , Gy liés à la voiture et le sens des angles positifs sont ceux indiqués sur la figure.

Quand on freine, le véhicule tourne à la vitesse angulaire $\omega = V/r$ autour du centre instantané H sous l'action conjuguée du couple C et des dérives α , α' des pneus d'où une force centrifuge MV^2/r (r est le rayon de courbure HG); en appelant Y et Y' les réactions latérales du sol avant et arrière on a (α , α' étant petits) puisque $j = |dV/dt| = r |d\omega/dt|$ et



que dV/dt est négatif (freinage)

$$-\frac{Ij}{r} = C - Y'a' + Ya, \quad Y' + Y = \frac{MV^2}{r},$$

avec

$$Y = -K\alpha, \quad Y' = K'\alpha', \quad r = \frac{L}{\alpha + \alpha' + u}.$$

En résolvant en Y et Y' et remplaçant C par sa valeur, il vient

$$Y = \frac{\frac{iEMj}{2L} \left(\frac{MV^2}{LK'} - 1 \right) + \frac{u}{L} \left(\frac{MV^2 a'}{L} - \frac{Ij}{L} \right)}{1 - \frac{MV^2}{L^2} \left(\frac{a}{K'} - \frac{a'}{K} \right) - \frac{Ij}{L^2} \left(\frac{1}{K'} + \frac{1}{K} \right)},$$

$$Y' = \frac{\frac{iEMj}{2L} \left(\frac{MV^2}{LK} + 1 \right) + \frac{u}{L} \left(\frac{MV^2 a}{L} + \frac{Ij}{L} \right)}{1 - \frac{MV^2}{L^2} \left(\frac{a}{K'} - \frac{a'}{K} \right) - \frac{Ij}{L^2} \left(\frac{1}{K'} + \frac{1}{K} \right)},$$

d'où l'on déduit facilement le rayon de courbure de la trajectoire.

On remarque dans ces formules, dans lesquelles on peut d'une façon très générale négliger en pratique les termes en I , et dont le freinage en ligne droite ($u = 0$) est un cas particulier très important, l'importance de i (qui peut varier dans de grandes limites) et l'effet amplificateur considérable de la vitesse dans le cas où $(K'a' - Ka)$ est négatif; on retrouve ici, dans le cas du freinage et comme on pouvait le penser *a priori*, l'importance du facteur $(K'a' - Ka)$ qui conditionne d'une façon très générale, comme il est connu, la stabilité de route des automobiles en progression normale, sous son aspect d'ensemble ou sous son aspect oscillatoire.

Il en résulte que les réactions latérales au sol peuvent prendre, particulièrement sur l'essieu arrière, des valeurs relatives très importantes par rapport à celles longitudinales, habituellement seules considérées.

Il faut noter les simplifications faites pour étudier intrinsèquement la question : vitesse constante (étude du début du phénomène), direction bloquée sous un léger braquage (qui peut être nul), décélération fournie seulement par les freins de roue (approximation d'ailleurs généralement largement justifiée en pratique), absence d'élasticité transversale de la suspension, route plate en palier, absence de mouvements oscillatoires, etc., simplifications dont la suppression, quand l'effet n'est pas évident, peut se faire sans affecter la généralité des résultats trouvés et leur intérêt.

Applications. — Ces formules, outre leur intérêt général, et leur application à divers usages (exemple : étude du début du dérapage en freinage) permettent d'améliorer les formules classiques existantes de freinage par introduction de nouveaux paramètres avec les conséquences correspondantes sous l'angle de la sécurité, notamment l'intérêt d'adapter le degré de perfection des freins, mesuré par le paramètre i , aux caractéristiques générales du véhicule et à ses performances, et particulièrement d'utiliser pour les voitures très rapides où $(K'a' - ka)$ peut être négatif des freins très stables et une proportion renforcée de freinage sur l'avant.

PHYSIQUE -THÉORIQUE. — *Phénomènes de décharge dans les plasmas lorentziens : Étude de la distribution électronique en présence d'un champ magnétique.* Note de M. **PASCAL MARONI**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie les divers cas de séparation des variables d'une équation aux dérivées partielles à laquelle obéit la fonction de distribution électronique d'un plasma lorentzien établie par MM. Jancel et Kahan ⁽¹⁾. On procède à l'intégration complète dans le cas où la fréquence de collisions est constante.

Le but de la présente Note est l'étude de l'intégration d'une équation aux dérivées partielles obtenue par MM. Kahan et Jancel dans une Note précédente ⁽¹⁾. En se bornant au cas $\vec{K}(\vec{r}) \equiv 0$ et en choisissant le système d'axes de sorte que le champ magnétique soit porté par Oz, on obtient la forme suivante pour l'équation en F_0^0 :

$$(1) \quad \frac{1}{6\nu^2} \frac{\partial}{\partial \nu} \left\{ \frac{\nu^2}{\nu_1} f(\nu_1) \frac{\partial F_0^0}{\partial \nu} \right\} - \frac{\nu^2}{3} \frac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega_H^2} \left\{ \frac{\omega_H^2}{\nu_1^2} \frac{\partial^2 F_0^0}{\partial z^2} + \Delta_r F_0^0 \right\} = J(F_0^0) - (\nu_x + \nu_i - q) F_0^0,$$

avec

$$(2) \quad f(\nu_1) = \left\{ 4 \frac{\omega^2}{\nu_1^2} + \left(\frac{\omega_H^2}{\nu_1^2} - \frac{\omega^2}{\nu_1^2} + 1 \right)^2 \right\}^{-1} \left\{ \frac{\left(\vec{\Gamma} \cdot \vec{\omega}_H \right)^2}{\nu_1} \left(3 \frac{\omega^2}{\nu_1^2} - \frac{\omega_H^2}{\nu_1^2} - 1 \right) - \vec{\Gamma}^2 \left(1 + \frac{\omega^2}{\nu_1^2} + \frac{\omega_H^2}{\nu_1^2} \right) \right\}.$$

L'équation (1) dépend de plusieurs fonctions de la vitesse déterminées par l'expérience : ν_x , ν_i , q et ν_1 . Ces coefficients varient selon la nature du gaz. On traitera ici le cas de l'hydrogène pour lequel, dans l'intervalle inélastique, on prend approximativement.

$$(3) \quad \frac{\nu_x + \nu_i}{\nu_1} = h_1 u + h_0$$

valable pour $u \geq 8,9$ V, u étant l'énergie $1/2 (m\nu^2/e)$ ⁽²⁾. Dans la mesure où il intervient q sera négligé ou sera assimilé à une distribution de Dirac. Quant à ν_1 , il est de la forme $a\nu^\sigma$, où $\sigma \leq 1$.

Séparation des variables. — Un cas intéressant est celui où les variables d'espace et la vitesse se séparent. Ce cas se produit directement dans deux circonstances : $\nu_1 = \text{Cte}$ et $\omega_H = 0$. Il est possible de séparer d'abord x , y et z , ν , puis z et ν lorsque ν_1 et ω_H sont quelconques.

a. $\nu_1 = \text{Cte}$. On néglige q dans tout le paragraphe. En posant

$$F_0^0(\vec{r}, \nu) = n(\vec{r}) \beta(\nu)$$

on obtient pour n

$$(4) \quad \Delta_r n + \frac{\omega_H^2}{\nu_1^2} \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + \frac{\bar{\nu}_i}{\alpha} n = 0$$

et pour β

$$(5) \quad \frac{1}{6\nu^2} \frac{d}{d\nu} \left\{ \frac{\nu^2}{\nu_1} f(\nu_1) \frac{d\beta}{d\nu} \right\} - \frac{m}{M} \frac{1}{\nu^2} \frac{d}{d\nu} \left\{ \nu^3 \nu_1 \beta + \frac{KT}{m} \nu^2 \frac{d\beta}{d\nu} \right\} = - \frac{\bar{\nu}_i}{\alpha} \frac{\nu^2}{3} \frac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega_{II}^2} \beta - (\nu_x + \nu_i) \beta,$$

où

$$\bar{\nu}_i = - \int_0^\infty 4\pi \nu^2 (\nu_x + \nu_i - q) \beta(\nu) d\nu,$$

$$\alpha = \int_0^\infty 4\pi \nu^2 \frac{\nu^2}{3} \frac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega_{II}^2} \beta(\nu) d\nu.$$

1° *Cas élastique* : On se place dans l'intervalle $u < u_x$: $\nu_x = \nu_i = 0$.

L'équation (5) s'écrit

$$(6) \quad \nu \beta'' + (2 - b\nu^2) \beta' - \nu(3b + c\nu^2) \beta = 0,$$

où

$$b = \frac{m\nu_1}{M\lambda - KT}, \quad c = \mu_0 b, \quad \mu_0 = \frac{M}{m} \frac{\bar{\nu}_i}{3\alpha(\nu_1^2 + \omega_{II}^2)}, \quad \lambda = \frac{f(\nu_1)}{6\nu_1}.$$

En posant $w = (1/2) b\nu^2$ et $\beta = e^{rw} \beta_1$ on a l'équation hypergéométrique confluente

$$(7) \quad w \beta_1'' + \left\{ \frac{3}{2} - (1 - 2r)w \right\} \beta_1' - \frac{3}{2} (1 - r) \beta_1 = 0,$$

avec

$$r^2 - r - \frac{\mu_0}{b} = 0.$$

Première solution :

$$\Phi\left(\frac{3}{2} \frac{1-r}{1-2r}; \frac{3}{2}; (1-2r)w\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{3}{2} \frac{1-r}{1-2r}, n\right)}{\left(\frac{3}{2}, n\right)} \frac{[(1-2r)w]^n}{n!} = \Phi_1.$$

Seconde solution :

$$w^{-\frac{1}{2}} \Phi\left(\frac{1}{2} \frac{2-r}{1-2r}; \frac{1}{2}; (1-2r)w\right) = w^{-\frac{1}{2}} \Phi_2,$$

d'où la solution générale pour β

$$(8) \quad \beta(w) = e^{rw} \left\{ c_1 \Phi_1 + c_2 w^{-\frac{1}{2}} \Phi_2 \right\}.$$

2° *Cas inélastique* : $\nu_x + \nu_i = A_1 + A_2 \nu^2$, $q = 0$.

L'équation (5) conserve la même forme

$$(9) \quad \nu \beta'' + (2 - b\nu^2) \beta' - \nu(3b_1 + c_1 \nu^2) \beta = 0,$$

avec

$$3b_1 = 3b - \frac{A_1}{\lambda - \frac{KT}{M}}, \quad c_1 = c - \frac{A_2}{\lambda - \frac{KT}{M}}.$$

Les mêmes calculs donnent

$$(10) \quad \beta(w) = e^{rw} \left\{ c_1 \Phi_1 + c_2 w^{-\frac{1}{2}} \Phi_2 \right\}.$$

Ici $r^2 = r = (c_1/b^2) = 0$ et

$$\Phi_1 = \Phi \left(\frac{3}{2} \frac{\frac{b_1}{b} - r}{1 - 2r}; \frac{3}{2}; (1 - 2r)w \right),$$

$$\Phi_2 = \Phi \left(\frac{1}{2} \frac{3 \frac{b_1}{b} - 1 - r}{1 - 2r}; \frac{1}{2}; (1 - 2r)w \right).$$

3° *Cas banal*, où $\nu_x + \nu_i - q \equiv 0$. Alors $\beta = e^{(1/2)h\nu^2}$.

b. $\omega_H = 0$. L'équation (1) devient

$$(11) \quad -\frac{1}{\nu^2} \frac{\partial}{\partial \nu} \left\{ \left(\frac{\nu^2 \tilde{\Gamma}^2}{6} \frac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega^2} + \frac{KT}{M} \nu^2 \right) \frac{\partial F_0^0}{\partial \nu} + \frac{m}{M} \nu_1 \nu^3 F_0^0 \right\} = \frac{\nu^2}{3\nu_1} \Delta_r F_0^0 - (\nu_x + \nu_i - q) F_0^0.$$

En séparant, on aboutit pour l'équation en β

$$(12) \quad -\frac{1}{\nu^2} \frac{d}{d\nu} \left\{ \left(\frac{\nu^2 \tilde{\Gamma}^2}{6} \frac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega^2} + \frac{KT}{M} \nu^2 \right) \beta' + \frac{m}{M} \nu_1 \nu^3 \beta \right\} = -\frac{\nu^2}{3\nu_1} \frac{\bar{\nu}_i}{\mathcal{B}} \beta - (\nu_x + \nu_i - q) \beta,$$

où

$$\mathcal{B} = \overline{\left(\frac{\nu^2}{3\nu_1} \right)} = \int_0^\infty 4\pi \nu^2 \frac{\nu^2}{3\nu_1} \beta(\nu) d\nu.$$

(¹) R. JANCEL et T. KAHAN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2894.

(²) Pour un gaz quelconque, ν_x et ν_i sont nuls en dessous de u_i et u_x , respectivement potentiels d'excitation et d'ionisation. Ici $u_x = 8,9$ V.

(Institut Henri Poincaré.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres de résonance magnétique nucléaire de cétones α -éthyléniques*. Note (*) de M^{lle} MARYVONNE MARTIN et M. GÉRARD MARTIN, présentée par M. Francis Perrin.

Nous montrons sur de nombreux exemples que la résonance magnétique nucléaire constitue une nouvelle méthode d'identification structurale des systèmes cétoniques conjugués; le déplacement chimique δ et le couplage J semblent particulièrement influencés par la configuration spatiale des molécules et notamment la perturbation de $\text{CH}=\text{CH}_2$ par $\text{C}=\text{O}$.

Nous avons examiné la résonance magnétique nucléaire de cétones α -éthyléniques, dont l'étude par d'autres méthodes spectrales peut présenter certaines difficultés ⁽¹⁾. Quelques résultats concernant des composés voisins avaient déjà été donnés par Meyer ⁽²⁾ pour des aldéhydes éthyléniques et, plus récemment, par Shoolery ⁽³⁾ dans le cas des stéroïdes.

Nos mesures ont été faites à 25 MHz (Trüb-Tauber; bandes latérales; repère interne cyclohexane) sur des produits préparés par l'un de nous ⁽⁴⁾.

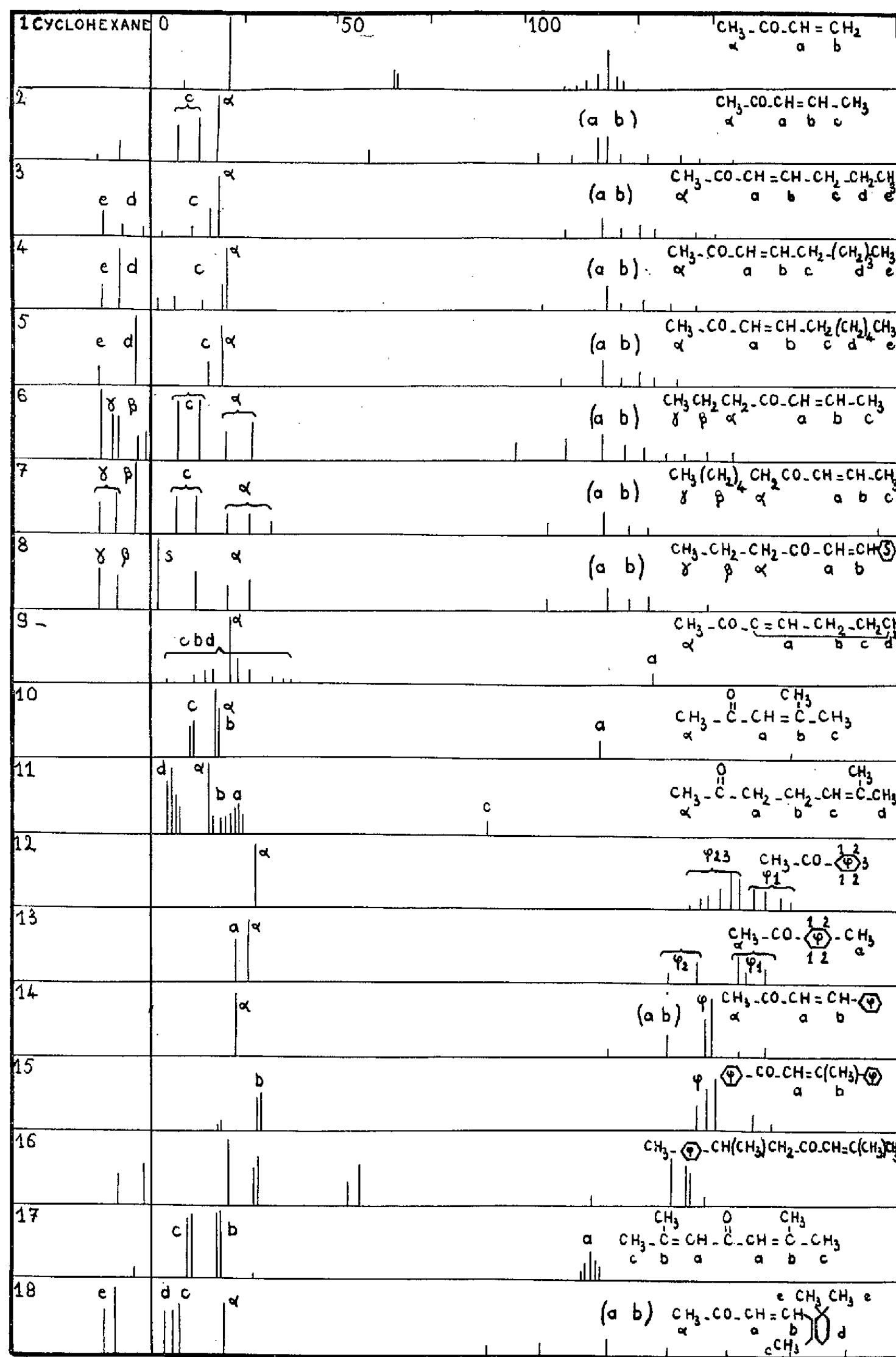
Les spectres obtenus permettent de préciser les perturbations apportées dans les différents groupes de protons par la présence, du groupement $\text{C}=\text{O}$ d'une part, des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ d'autre part.

Les électrons π du carbonyle provoquent un déplacement important (vers les champs faibles) des raies des protons de CH_3 et CH_2 spatialement voisins de $\text{C}=\text{O}$: raies 3_c et 11_a ($\delta \simeq 28$ Hz); 4_d et 11_a ($\delta \simeq 30$ Hz). La comparaison de ($2_x, 3_x, \dots$) et ($12_x, 13_x$) avec 11_a montre que cet effet est légèrement renforcé par la conjugaison ($\delta \simeq 5$ Hz pour $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\delta \simeq 12$ Hz pour $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$).

Les protons des CH_3 du groupe isobutényle $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ subissent un déplacement du même ordre (comparer 11_d et 17_{bc} ; voir également 10_b et 10_c). Mais ici apparaît un effet intéressant : les deux groupements CH_3 ne sont pas identiques, l'un étant spatialement voisin de $\text{C}=\text{O}$ et l'autre en étant éloigné; il en résulte un écart de 8 Hz environ entre les positions des raies correspondantes. On remarquera, d'autre part, la décomposition par couplage J entre les protons de $\text{CH}=\text{CH}_2$ et CH_3 .

Les protons des groupements $\text{CH}=\text{CH}_2$ sont particulièrement influencés par la conjugaison avec $\text{C}=\text{O}$ ($\delta \simeq 30$ Hz) : raies 11_c et 10_a . Ils présentent, en outre, un couplage J intense avec les protons voisins, ce qui est à l'origine des nombreuses composantes observées pour $\text{CH}=\text{CH}$ (3_{ab}). D'autre part, la conjugaison avec un cycle aromatique introduit un déplacement supplémentaire du groupement $\text{CH}=\text{CH}_2$ vers les champs faibles : 14_{ab} et 3_{ab} .

Le cas du groupement $\text{CH}=\text{CH}_2$ (fig. 1), apparemment aberrant, pourrait s'expliquer par une influence de la configuration spatiale, analogue à celle que nous envisageons pour le groupement isobutényle $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Nous avons d'ailleurs retrouvé cet effet, moins marqué, dans différents



radicaux du type $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (aldéhydes, esters, etc.). Les résultats relatifs à ces groupements seront discutés dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) G. MARTIN, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 541.

(2) L. H. MEYER, H. S. GUTOWSKY et A. S. SAIKA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4567.

(3) J. N. SHOOLERY et M. T. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5121.

C. R., 1959, 2^e Semestre. (T. 249, N° 8.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de l'élimination des atomes d'halogène fixés sur un noyau aromatique.* Note de MM. **PAUL RUMPF** et **CLAUDE VIEL**, présentée par M. Marcel Delépine.

En vue d'une mise au point de la synthèse de l'homovératrylamine, étude systématique de la substitution de l'hydrogène aux atomes d'halogène fixés sur un noyau aromatique. L'emploi du nickel Raney vers 100°, sous une pression d'hydrogène de l'ordre de 50 à 60 atm, fournit des résultats satisfaisants en milieu alcalin.

En vue de recherches sur des dérivés de l'isoquinoléine, nous nous étions proposé de mettre au point une méthode de synthèse susceptible de fournir, dans de bonnes conditions, d'importantes quantités de β -(diméthoxy-3.4 phényl) éthylamine (homovératrylamine). En effet, les diverses préparations de cette amine, indiquées dans la littérature, font appel à des matières premières relativement coûteuses comme la vanilline ⁽¹⁾, ou ne fournissent que de faibles rendements après de multiples opérations ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾.

On pouvait penser que la matière première la plus avantageuse serait le vétratole, préparé très simplement par méthylation du gaïacol ⁽⁵⁾. A. E. Bide et P. A. Wilkinson ⁽⁶⁾ ont effectivement préconisé la chlorométhylation de cet éther phénolique par le formol en milieu chlorhydrique, un traitement du dérivé chlorométhylé par le cyanure de sodium et l'hydrogénation catalytique du nitrile ainsi obtenu.

Comme l'a montré A. M. Anthony-Barbier ⁽⁷⁾, le procédé de chlorométhylation envisagé ne fournit de résultats satisfaisants que dans des conditions de température très strictes et si l'on opère sur de très petites quantités de produit. La chlorométhylation par l'éther chlorométhylque est plus facile à réaliser ⁽⁸⁾, mais elle présente l'inconvénient d'utiliser un réactif coûteux qui doit être introduit en excès. Nous avons constaté, d'autre part, que même si l'on remédie au manque de stabilité du chlorométhylvétratole en le traitant directement à l'état brut par un cyanure alcalin, le rendement global en homovératronitrile n'excède guère 30 % par rapport au vétratole non récupéré.

Telles sont les raisons qui nous ont incités à recourir à la méthode proposée par R. Quelet ⁽⁹⁾, à propos de la synthèse de l'acide diméthoxy-3.4 phénylacétique, méthode dont l'idée essentielle consiste à chlorométhyliser le dérivé monobromé du vétratole et à éliminer ensuite l'atome d'halogène fixé sur le cycle. En effet, dans ce cas, la chlorométhylation s'effectue sans difficulté avec un rendement quasiment quantitatif; le dérivé obtenu est relativement stable.

Pour bromer le vétratole nous avons opéré dans le tétrachlorure de carbone sec, en évitant que la température de la solution ne s'élève

au-dessus de -5° . Dans ces conditions le rendement en produit pur atteint 86 %. Pour la chlorométhylation et la cyanuration, nous avons adopté sans modification le mode opératoire de R. Quelet. L'hydrogénation du nitrile bromé en amine correspondante a été réalisée dans les conditions indiquées par Bide et Wilkinson pour l'obtention de l'homovératrylamine. Une purification de l'amine bromée s'impose; on l'effectue par l'intermédiaire du chlorhydrate soluble dans l'eau.

Amine bromée. — $\bar{E}_{0,5}$ 141-145°; Rdt (en produit pur) 62-65 %.

Picrate. — $F_{\text{inst (Maquenne)}}$ 198°.

Analyse. — $C_{16}H_{17}O_9N_4Br$, calculé %, C 39,27; H 3,50; N 11,45; Br 16,33; trouvé %, C 39,48; H 3,68; N 11,32; Br 16,41.

Dans le cas analogue de l'acide homovératrique, R. Quelet avait réalisé la débromation par le zinc, à la température du laboratoire, dans la potasse aqueuse concentrée. Même en présence d'une quantité d'alcool suffisante pour rendre l'amine soluble dans le milieu alcalin, ce mode opératoire ne nous a pas permis de débromer l'amine. Il a été nécessaire de faire bouillir à reflux le mélange réactionnel pendant 4 h. Rdt 65 %.

Picrate. — $F_{\text{inst (Maquenne)}}$ 166-167° [cf. (3)].

En essayant d'hydrogéner le nitrile bromé en présence d'un nickel Raney insuffisamment lavé, nous avons observé la débromation d'une très importante partie de l'amine : 25,6 g de nitrile bromé ($1/10^e$ de mole) ont donné, après hydrogénation et purification, 10 g d'homovératrylamine et 9,5 g d'amine bromée. Ce résultat montrait que nous pouvions envisager de passer du nitrile bromé à l'homovératrylamine, en une seule opération, à condition d'opérer en milieu suffisamment alcalin. Il suffit d'hydrogéner catalytiquement le nitrile bromo-2 diméthoxy-4.5 phénylacétique, sous une pression de 55 kg/cm² à 110°, pendant 4 à 5 h en solution alcoolique saturée d'ammoniac à 0°, en présence de nickel Raney et d'une quantité équimoléculaire de potasse. Le rendement atteint 72 %.

Cette influence de l'alcalinité du milieu avait déjà été signalée par M. Paty (10) qui avait obtenu de la méthoxy-2 phényléthylamine à partir du nitrile méthoxy-2 bromo-5 phénylacétique. Par ailleurs, nous avons eu connaissance d'un récent Mémoire de H. Kammerer, L. Horner et H. Beck (11) : ils relatent des recherches systématiques concernant l'emploi du nickel Raney en milieu alcalin pour l'élimination d'halogènes fixés sur les noyaux aromatiques ou hétérocycliques de composés variés.

Ils opèrent à froid sous la pression atmosphérique. Dans le cas de l'homovératrylnitrile bromé, leur mode opératoire nous a fourni un mélange d'amines primaires bromée et débromée (pour 25,6 g de nitrile bromé, soit $1/10^e$ mole, 7,5 g d'homovératrylamine pure et 3,5 g de bromo-homovératrylamine pure).

Au contraire, si l'on emploie le nickel Raney en milieu alcalin, à 100° et sous pression, de telles éliminations d'halogènes fixés sur un système aromatique sont beaucoup plus facilement réalisables de façon complète,

comme nous venons de le constater également en étudiant la débromation du bromo-4 isopropyl-2 phénol.

- (¹) G. TSATSAS, *Ann. Pharm. franç.*, 10, 1952, p. 276-291.
- (²) E. KAUFMAN, E. ELIEL et J. ROSENKRANZ, *Ciencia (Mex.)*, 7, 1946, p. 136-137; *C. A.*, 41, 1947, p. 2398 i.
- (³) D. HEY et A. L. PALLUEL, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2929.
- (⁴) P. L. JULIAN et B. M. STURGIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1126.
- (⁵) A. M. BARBIER et P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.*, fasc. 3, 1953, p. 293-296.
- (⁶) *J. Soc. Chem. Ind.*, 64, 1945, p. 84.
- (⁷) *J. Rech. C. N. R. S.*, n° 32, 1955, p. 319-341.
- (⁸) O. GAWRON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 744.
- (⁹) *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. C 46-C 48.
- (¹⁰) *Thèse*, Paris, 1940.
- (¹¹) *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 1376-1379.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée,
C. N. R. S., Bellevue.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Corrélations et réversions de croissance et de mise à fleurs chez la plante amphicarpique Scrophularia arguta Solander.*
Note de M. PIERRE CHOUARD et M^{lle} ANDRÉE LOURTIUX, présentée par M. Raoul Combes.

Le gradient axial d'insertion des rameaux détermine leur type morphologique, macrophyllé ou microphyllé. Les tropismes sont fonction du type de feuille et des boutons portés. Les jeunes macrophyllés sont inhibitrices de la mise à fleurs; les grandes feuilles adultes la stimulent. Chez l'inflorescence, les facteurs d'inhibition corrélative et d'élongation sont engendrés par des organes différents.

Le *Scrophularia arguta*, rupicole d'Afrique du Nord, est amphicarpique, c'est-à-dire porteur de deux sortes de rameaux florifères, dressés au sommet de la tige feuillée, ou couchés à terre et pourvus de feuilles atrophiées. L'un de nous ⁽¹⁾ a observé que cette plante présente la singularité d'avoir sa floraison indifférente à la longueur du jour sur les rameaux de base, tandis qu'elle est fortement « de jours longs » sur les rameaux dressés et feuillés. Nous avons entrepris depuis trois ans l'étude expérimentale des facteurs de la morphogénèse de cette plante.

1. *Différenciation des types de rameaux.* — On doit distinguer : *a.* les rameaux que nous appelons « macrophyllés », formant des feuilles opposées pétiolées, à limbe large et denté, à port \pm dressé, et \pm tardivement florifères; la pousse principale est typiquement macrophyllé; *b.* les rameaux « microphyllés », formant des feuilles minuscules, quasi sessiles, presque en lanière, et promptement florifères aux aisselles de bractées infimes; ces fleurs sont petites et à peine ouvertes.

Par de simples opérations de décapitations, d'ébourgeonnement, d'incisions annulaires, de bouturage normal ou à l'envers, nous avons établi que les bourgeons axillaires, même déjà fortement différenciés, poursuivent leur développement en rameaux macrophyllés ou microphyllés selon le gradient de leur insertion sur l'axe : si des bourgeons subsistent sur un seul nœud, fut-ce le plus basal (ou proximal), le nœud cotylédonaire, ils se comportent comme en position distale et évoluent en rameaux macrophyllés. Si des bourgeons subsistent à plusieurs nœuds, les plus distaux évoluent en rameaux macrophyllés, les plus proximaux en rameaux microphyllés, et les intercalaires en types intermédiaires. Ce facteur de position est déterminant; il peut entraîner la réversion d'un type morphologique à l'autre sur des rameaux déjà fortement allongés et différenciés. La feuille axillante est, au début, un facteur complémentaire : grande, elle accentue le type macrophyllé du bourgeon qui évolue à son aisselle; petite, ou amputée, elle accentue le type microphyllé.

2. *Orientation et tropismes des rameaux.* — Les rameaux macrophyllés sont nettement dressés, à géotropisme négatif, à phototropisme positif.

Les rameaux microphylls semblent souvent agéotropiques, poussant d'abord comme leur insertion les conduit. Mais l'examen de nombreux cas de rameaux de type intermédiaire, l'ablation des divers organes, jeunes feuilles ou jeunes fleurs, établissent les relations suivantes :

Plus un rameau porte de jeune feuilles du type macrophyll, plus son géotropisme est négatif. S'il ne porte que des microphylls, son géotropisme est atténué, faiblement négatif ou nul. S'il porte de jeunes boutons floraux, ceux-ci imposent un géotropisme positif. Finalement, l'orientation dépend de la balance entre ces diverses influences : Les rameaux de 2^e et 3^e ordre de l'inflorescence, plus éloignés de la grande bractée axillante, sont de plus en plus verticaux vers le bas. Les rameaux microphylls, quand ils sont horizontaux ou faiblement relevés à l'origine, deviennent toujours recourbés vers le bas quand ils se prolongent avec de plus en plus de fleurs axillaires et des bractées de plus en plus minimales. L'application d'auxines, telles que l'acide naphthalène-acétique à raison de 1 à 10 μ g par jeune bourgeon axillaire de la base, renforce en général le caractère géotropiquement positif de leur croissance. L'acide gibbéréllique, à raison de 5 à 20 μ g par bourgeon axillaire de base, renforce souvent le redressement vers le haut : cette réaction, apparemment inattendue, est en rapport avec le quasi-avortement des jeunes fleurs des rameaux microphylls sous l'effet de la gibbérélline; mais dès que son effet est achevé, le rameau effilé prend son diamètre normal, produit de nombreuses petites fleurs et s'incurve vers le bas.

3. *Facteurs de floraison et d'anti-floraison.* — En jours longs ou continus, intenses (par exemple 16 h de lumière solaire vers le solstice, éventuellement prolongées par un appoint, la nuit, par une lampe à fluorescence, « blanc chaud », de 40 W à 1 m de haut), l'axe principal, typiquement macrophyll, produit, au-dessus des cotylédons, 7 nœuds \pm 1 dont les aisselles sont végétatives et les feuilles de plus en plus grandes; puis les nœuds suivants, porteurs de bractées sessiles d'abord grandes, mais de plus en plus petites, fournissent des pousses axillaires florifères et ramifiées. Si l'éclairement de base fournit moins d'énergie (par exemple seulement 8 h d'éclairement solaire intense), le nombre des nœuds végétatifs est augmenté. En jours courts de 8 ou 9 h, il se produit, environ deux fois plus lentement, au moins 13, normalement 17 à 19 nœuds végétatifs. Au contraire, les rameaux microphylls, si leur évolution est également ralentie en jours courts, forment leurs fleurs axillaires et presque sessiles dès leur 3^e nœud indifféremment vis-à-vis de l'éclairement.

L'ablation des jeunes macrophylls, à partir du 4^e ou 5^e nœud, dès qu'on peut les saisir à la pince fine, accélère la mise à fleurs aux aisselles suivantes : nous avons pu obtenir ainsi, en jours courts, la floraison dès le 7^e ou 8^e nœud. Par contre, l'ablation des macrophylls au moment où elles deviennent adultes, retarde longuement la mise à fleurs.

Tout se passe comme si les macrophylls encore jeunes exerçaient un

effet d'anti-floraison sur les aisselles supérieures, tandis que l'effet stimulant à la mise à fleurs était exercé par les macrophylls adultes, d'autant plus fortement qu'elles sont exposées aux jours plus longs et plus intenses. La floraison résulte de la balance entre ces deux effets, qui semblent ne se transmettre que dans le sens acropète. Les microphylls sont sans effet notablement inhibiteur de la mise à fleurs, qui peut ainsi, sur les rameaux qui les portent, se produire indépendamment du photopériodisme.

Fait remarquable, considérons un rameau microphyll, déjà engagé vers une floraison indéfinie sur ses aisselles, qui est rendu distal par une décapitation de l'axe principal, avec éborgnement de tous les bourgeons qui le surmontent. Il est nourri, en voie basipète, par les grandes macrophylls qui subsistent sur l'axe. Mais, en devenant distal, il évolue lui-même en pousse macrophyll, et les jeunes macrophylls qu'il forme alors inhibent sa mise à fleurs déjà commencée; il produit ainsi des aisselles végétatives au-dessus de ses premières aisselles florifères, avant de revenir à fleurs sous l'effet tardif de ses propres macrophylls devenues adultes.

4. *Facteurs de l'inhibition de croissance des pousses axillaires par corrélation de la préséance de la pousse terminale.* — Si les pousses microphylls de base échappent rapidement à cette inhibition, les bourgeons qui les surmontent, ordinairement différenciés selon le type macrophyll à partir du 3^e nœud de la pousse principale, demeurent longuement inhibés, dans leur élongation, par l'effet de corrélation de la pousse principale en croissance. Pendant la phase végétative de cette pousse principale, il suffit d'enlever à la pince les jeunes macrophylls, même en respectant l'apex, pour bloquer (temporairement) l'allongement des entre-nœuds sous-jacents, et pour lever en même temps l'inhibition par corrélation, comme si l'on avait décapité la pousse.

Un peu plus tard, quand l'inflorescence terminale est encore jeune, l'ablation de ses jeunes bractées est presque sans effet, mais c'est l'ablation des jeunes fleurs qui détermine à la fois l'arrêt (momentané) de l'allongement des entre-nœuds sous-jacents, et la levée de l'inhibition de corrélation.

Plus tard, quand l'inflorescence a commencé d'épanouir ses fleurs, le siège de la genèse de ces facteurs change encore : l'élongation des entre-nœuds de l'inflorescence se poursuit assez longtemps même après la décapitation, l'ablation des bractées et de toutes les fleurs et de tous les bourgeons, comme si elle possédait, dans ses axes eux-mêmes, de quoi élaborer ses facteurs d'élongation. Mais il suffit d'enlever les jeunes boutons ou les fleurs, et mieux encore si l'on enlève aussi les bractées, pour voir immédiatement levée l'inhibition de développement qui bloquait complètement le débourrement des bourgeons surnuméraires insérés à chaque aisselle entre la bractée et le rameau florifère.

(1) P. CHOUARD, Exposé introd. au *Colloque int. de l'U. I. S. B. sur le Photopériodisme*, Parma, juin 1957.

RADIOBIOLOGIE. — *Action d'une sérothérapie spécifique sur la radiosensibilité du testicule.* Note de M. JEAN LOISELEUR et M^{lles} LILIANE CATINOT et ANNICK THOBIE, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'injection d'un sérum cytotoxique avant l'irradiation diminue la radiosensibilité du tissu correspondant au sérum utilisé : le sérum anti-testicule, associé au sérum anti-moelle osseuse, protège le testicule du rat contre l'action des rayons X.

A forte dose, les sérums cytotoxiques, comme l'ont montré initialement E. Metchnikoff, puis C. Delezenne, sont capables d'entraîner des lésions dégénératives dans l'organe correspondant à l'antigène choisi pour la préparation du sérum : c'est ainsi que les sérums anti-foie ou anti-rein entraînent respectivement des lésions hépatique ou rénale. Pour de tels sérums, la complexité du matériel antigénique met la spécificité en défaut et entraîne l'interférence d'organes différents. Néanmoins, l'emploi de molécules marquées a montré que la plus grande partie du sérum anti-rein se fixe sur le rein; même relation entre sérum anti-poumon et poumon ⁽¹⁾. Nous avons recherché si ces sérums étaient susceptibles de modifier la radiosensibilité et s'il était possible de protéger ainsi un organisme contre l'action des rayons X, en soumettant cet organisme, avant l'irradiation, à l'action du sérum cytotoxique correspondant.

Une telle protection exigerait, pour un pluricellulaire, l'intervention simultanée des différents sérums, correspondant respectivement à chacun des tissus de cet organisme. Dans une série d'expériences préliminaires, nous considérons ici l'action du sérum anti-testicule, injecté avant l'irradiation. L'expérience montre qu'à faible dose ce sérum manifeste un effet radioprotecteur et que cet effet est renforcé si l'on associe, dans ce traitement préventif, les sérums anti-testicule et anti-moelle osseuse. Dans ces expériences, nous avons d'abord choisi, comme test de l'altération du testicule, les variations de l'azote résiduel présent dans le sang et celle du poids des testicules. Différents sérums ont été préparés avec des tissus de rat (testicule, thymus, moelle osseuse, glandes à sécrétion interne), en pratiquant, au lapin, des injections intraveineuses avec le broyat tissulaire (huit injections réparties sur une durée de 20 jours; sérum prélevé le 15^e jour consécutif à la dernière des injections préparantes).

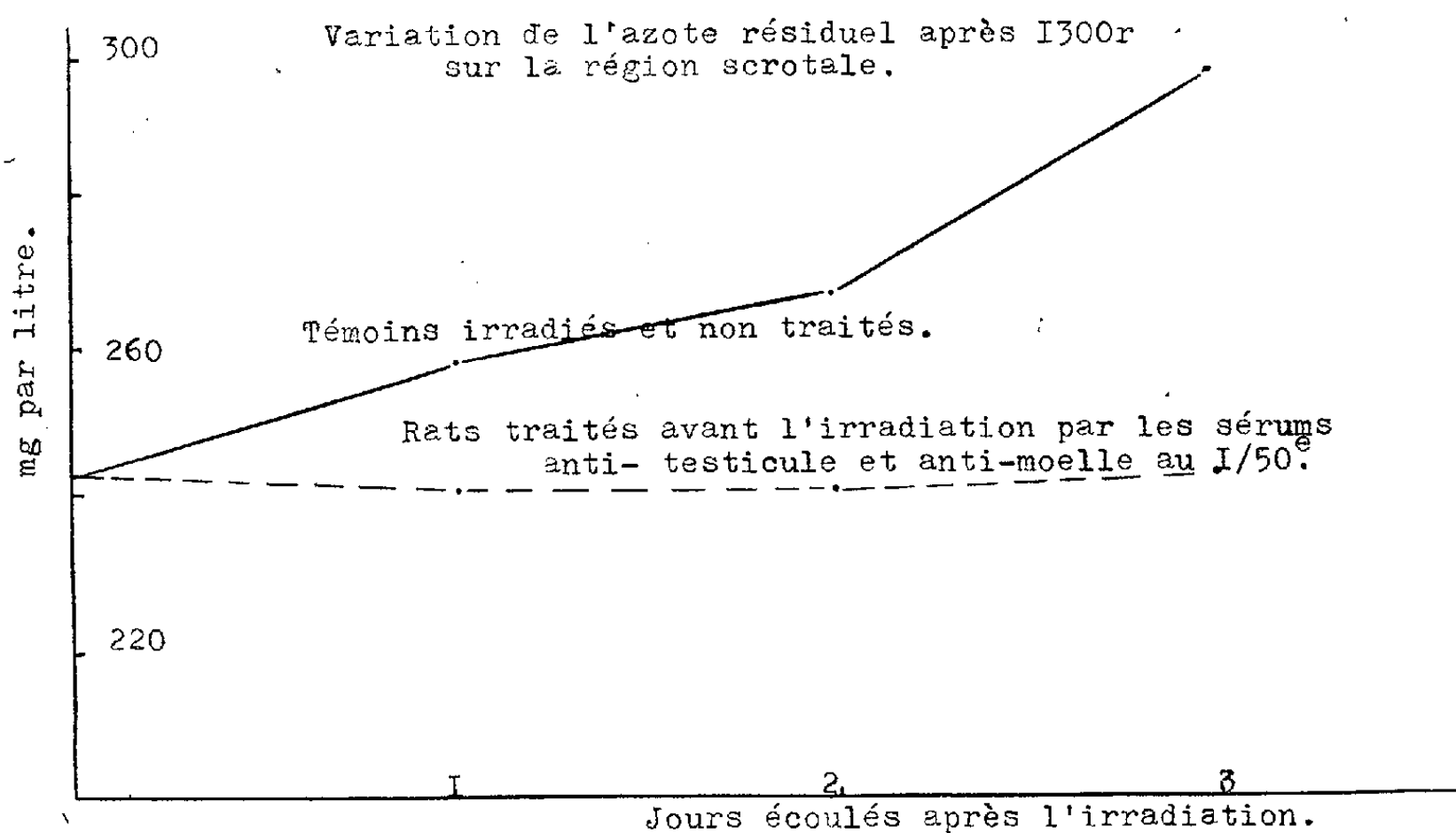
1. ACTION DU SÉRUM ANTI-TESTICULE SEUL. — Une série de rats subissent l'injection sous-cutanée de 1 ml de sérum anti-testicule, à dilutions variées.

Si le sérum est concentré, c'est-à-dire pour une dilution variant entre le 1/5^e et le 1/10^e, on constate un effet cytotoxique. Le lendemain de l'injection, le poids du testicule a subi une diminution d'environ 10 %.

En même temps, l'azote résiduel s'élève de 0,245 mg chez le Rat normal à 300 mg chez l'animal traité, soit en augmentation de 20 %.

Ces mouvements inverses et parallèles — la diminution du poids du testicule et l'augmentation de l'azote résiduel — atteignent leur maximum vers la 30^e heure consécutive à l'injection et persistent pendant 4 jours, témoignant ainsi de l'altération du testicule sous l'effet du sérum cytotoxique. Une dose plus faible (sérum dilué entre le 1/20^e et le 1/50^e) reste sans action sur l'azote résiduel et le poids des testicules.

Quant au sérum de lapin normal — non préparé —, il est dénué de toute action. Il en est de même pour les sérums anti-hyaluronidase, anti-moelle osseuse et anti-glandulaire.



Il résulte de cette expérience la nécessité, quand l'action du sérum sera combiné à celle des rayons X, de n'employer le sérum anti-testicule qu'à des doses faibles, de façon à éviter la superposition des effets cytotoxiques avec ceux des rayons X.

2. IRRADIATION DU TESTICULE CHEZ L'ANIMAL NORMAL, NON TRAITÉ. — L'irradiation consiste à administrer sur la région scrotale une dose égale à 1300 r, le restant du corps de l'animal étant protégé par du plomb (appareil « Véga », 250 kV, 12 mA, filtration par 2 mm Al + 0,3 mm Cu). A partir du moment de l'irradiation, on assiste à la diminution du poids des testicules : 9,6 % le lendemain, 20 % les 2^e, 3^e et 4^e jours consécutifs. Parallèlement, l'azote résiduel augmente (19,3 % et 25,5 % les 3^e et 4^e jours).

3. IRRADIATION DU TESTICULE APRÈS TRAITEMENT SÉROTHÉRAPIQUE. — Employé seul et à la dilution du 1/50^e, le sérum anti-testicule, injecté 5 h avant l'irradiation, exerce une action protectrice manifeste : l'azote résiduel reste inchangé, ce qui indique l'absence de la radiohistolyse.

Cette radioprotection du testicule devient totale, si l'on associe, au sérum anti-testicule, le sérum anti-moelle osseuse. Bien que celui-ci soit, à lui seul, dépourvu de toute action protectrice sur le testicule, la synergie de ces deux sérums entraîne une radioprotection remarquable : le poids des testicules et l'azote résiduel restent inchangés après l'irradiation (*fig.*). Cette synergie, que nous avons rencontrée pour le seul sérum anti-moelle osseuse, peut être attribuée à la présence d'antigènes communs à ces deux organes.

(¹) D. PRESSMAN et H. N. EISEN, *Proc. Exp.*, 73, 1950, p. 328.

SÉROLOGIE. — *Les possibilités d'application aux champignons pathogènes de la méthode d'Ouchterlony et de l'immunoélectrophorèse.* Note de MM. JEAN BIGUET, RAYMOND HAVEZ et TRAN VAN KY, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous rapportons les premiers résultats très encourageants d'un travail préliminaire concernant l'étude des fractions antigéniques des champignons pathogènes par la méthode d'Ouchterlony et l'immunoélectrophorèse. Ce travail a été mené jusqu'ici en opposant un immunosérum anti-*Candida albicans* aux « antigènes » (1) *C. albicans*, *C. brumpti*, *C. zeylanoides*, *C. tropicalis* et *C. stellatoidea*.

Pour vérifier si l'étude immunologique de champignons pathogènes, encore très fragmentaire, pouvait bénéficier de l'emploi des techniques élégantes et précises imaginées par Ouchterlony (1949) (2) et Grabar et Williams (1953) (3), nous avons entrepris un travail préliminaire d'orientation destiné à mettre en évidence les fractions antigéniques des levures du genre *Candida*. Nos premiers résultats ont été obtenus en confrontant le seul immunosérum anti-*C. albicans* avec les « antigènes » *C. albicans*, *C. brumpti*, *C. zeylanoides*, *C. tropicalis*, *C. stellatoidea*, libérés par les ondes sonores, les lapins ayant été immunisés par l'inoculation de doses croissantes et fractionnées de l'« antigène » *C. albicans* lyophilisé et activé.

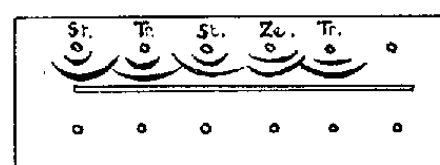
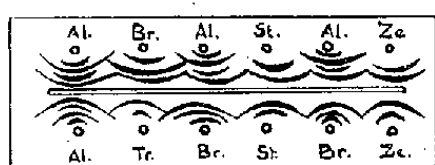
TABEAU I.

Étude réalisée

à l'aide d'un immunosérum anti-*C. albicans* des antigènes des levures du genre *Candida* (méthode d'Ouchterlony et immunoélectrophorèse réalisée selon la microméthode de Scheidegger).

TABEAU
I

OUCHTERLONY



IMMUNO-ELECTROPHORESE

Sérum immun utilisé : anti-*Candida albicans*

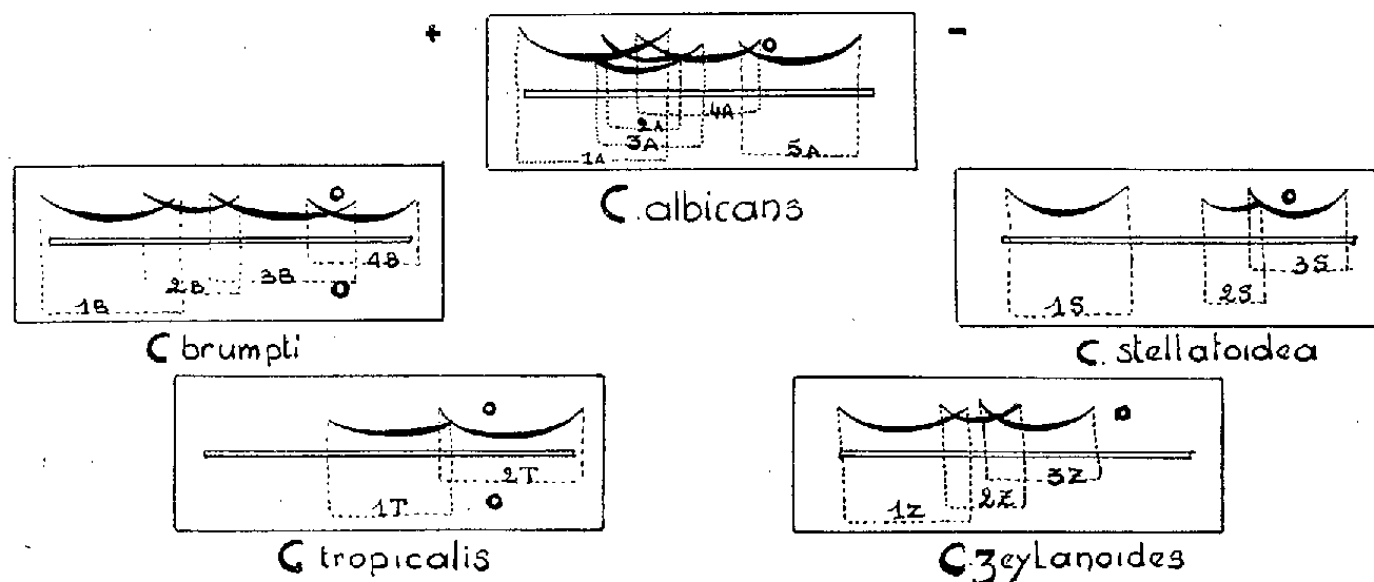


TABLEAU II.

Étude réalisée

avec ce même immunosérum épuisé par les « antigènes » hétérologues de trois espèces de *Candida* (*C. zeylanoides*, *C. tropicalis* et *C. brumpti*).

Les antigènes révélés par ces immunosérums sont figurés par les arcs pleins. En double trait sont rappelées les positions des arcs de précipitation dont les anticorps sont éliminés au cours de l'épuisement de l'immunosérum et qui n'apparaissent plus dans ces préparations.

TABLEAU II
TECHNIQUE D'ÉPUISEMENT de L'IMMUN-SERUM

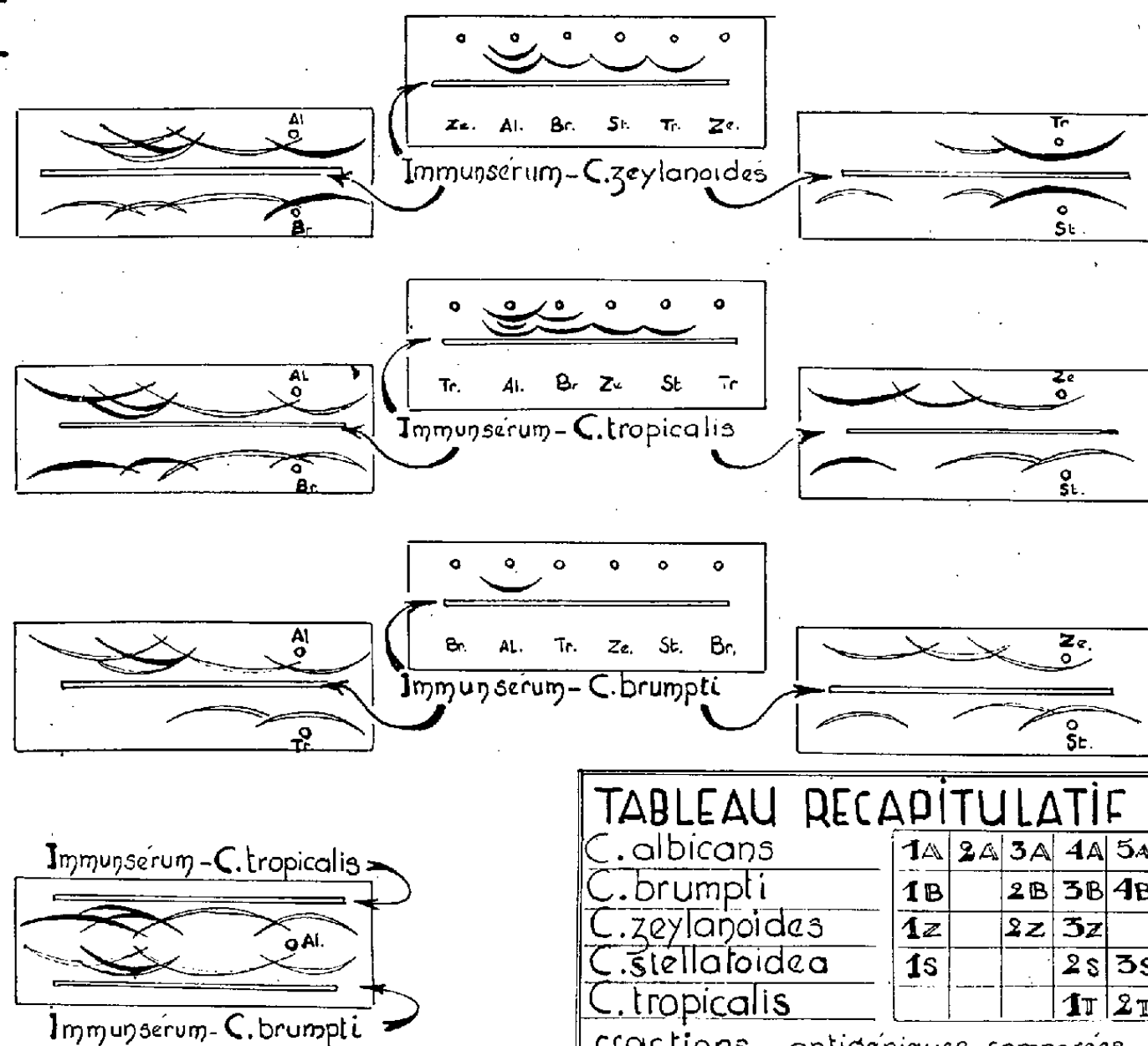


TABLEAU RECAPITULATIF					
<i>C. albicans</i>	1A	2A	3A	4A	5A
<i>C. brumpti</i>	1B		2B	3B	4B
<i>C. zeylanoides</i>	1Z		2Z	3Z	
<i>C. stellatoidea</i>	1S			2S	3S
<i>C. tropicalis</i>				1T	2T
fractions antigéniques comparées des 5 espèces étudiées					

La méthode d'Ouchterlony révèle un certain nombre de fractions antigéniques, mais son principal intérêt est d'objectiver l'immunisation et de préciser les concentrations des constituants antigéniques et des anticorps les plus favorables aux phénomènes de précipitation.

Par l'analyse immuno-électrophorétique, cinq fractions sont mises en évidence pour *C. albicans* (1 A, 2 A, 3 A, 4 A et 5 A), quatre pour *C. brumpti* (1 B, 2 B, 3 B et 4 B), trois pour *C. zeylanoides* (1 Z, 2 Z et 3 Z) et deux pour *C. tropicalis* (1 T et 2 T) (tableau I). L'observation des immunoélectrophorégrammes suggère l'identité de 1 A, 1 B, 1 S, 1 Z, celle de 4 A, 3 B, 3 Z, 2 S, 1 T ainsi que 2 B, 2 Z et 2 A ou 3 A, trop proches pour qu'on puisse être affirmatif; enfin l'identité des fractions cathodiques 5 A, 4 B, 3 S, 2 T est également très probable.

La confirmation des équivalences ainsi proposées est apportée par l'emploi d'immunsérums anti-*C. albicans* épuisés par des « antigènes » hétérologues (tableau II) : épuisé par l'« antigène » *C. zeylanoides* et confronté avec les « antigènes » *C. albicans*, *C. brumpti*, *C. tropicalis* et *C. stellatoidea*, l'immunsérum fait la preuve de l'identité des fractions 1 A, 1 B, 1 S, 1 Z d'une part, de 4 A, 3 B, 3 Z, 2 S, 1 T, d'autre part, et enfin de 2 B et 2 Z; en dirigeant l'immunsérum anti-*C. albicans* épuisé par l'« antigène » *C. tropicalis* contre les « antigènes » *C. albicans*, *C. brumpti*, *C. zeylanoides* et *C. stellatoidea*, on démontre l'identité des fractions cathodiques 5 A, 4 B, 3 S et 2 T. Il reste à déterminer si la fraction de *C. albicans* identique à 2 B et à 2 Z est 2 A ou 3 A. Pour résoudre cette difficulté, nous avons réalisé un immunoélectrophorégramme où à l'antigène *C. albicans* sont opposés symétriquement deux immunsérums anti-*C. albicans*, l'un épuisé par *C. tropicalis*, l'autre par *C. brumpti* (cf. tableau II); dans ces conditions, la symétrie de la préparation montre que c'est bien 3 A que l'épuisement par *C. brumpti* a fait disparaître et que, par conséquent, cette fraction est équivalente à 2 B et 2 Z.

Conclusion. — Bien que notre travail doive être largement complété à l'intérieur même des limites de cette étude préliminaire [emploi de souches variées de *C. albicans* ⁽⁶⁾] et d'immunsérums préparés avec d'autres espèces du genre *Candida*, etc.) et que, dès lors, nos conclusions actuelles soient seulement provisoires, elles s'avèrent déjà extrêmement encourageantes. Si l'avenir apportait la démonstration de résultats similaires obtenus avec d'autres champignons que les levures du genre *Candida*, on disposerait en Mycologie d'une méthode générale d'analyse des fractions antigéniques, dont l'isolement et l'étude structurale pourraient être envisagés; de plus, les connaissances acquises dans ce domaine auraient vraisemblablement d'heureuses répercussions pratiques sur les problèmes taxonomiques en suspens et sur le diagnostic sérologique des mycoses.

(¹) En réalité, groupement antigénique complexe correspondant à une levure.

(²) O. OUCHTERLONY, *Path. Microbiol. Scand.*, 26, 1949, p. 507.

(³) P. GRABAR et C. A. WILLIAMS, *Bioch. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 193.

(⁴) J. J. SCHEIDEGGER, *Inst. Arch. Allergy Appl. Immunology*, 7, 1955, p. 103.

(⁵) T. TSUCHIYA, Y. FUKAZAWA et S. KAWARITA, *Mycopathologia*, 10, 1959, p. 190.

(⁶) L'utilisation de souches variées mettrait peut-être en évidence un nombre plus considérable de fractions antigéniques chez *C. albicans*, qui en posséderait sept suivant Tsuchiya et ses collaborateurs (⁴).

(Laboratoires de Parasitologie et de Chimie biologique
de la Faculté de Médecine
et de Pharmacie de Lille).

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1959.

République malgache. Ministère des mines et de l'énergie. Travaux du Bureau géologique, n° 92. *Contribution à l'étude des sources minérales et des eaux souterraines de Madagascar*, par HENRI BESAIRIE. Tananarive, Service géologique, 1959; 1 vol. 32 cm (multicopié).

Peut-on planifier la recherche scientifique? Ce que nous dit l'histoire des mathématiques, par JEAN PELSENEER, in *Isis*, vol. 46, part 2, n° 144, 1955; 1 fasc. 25 cm.

En marge de l'affaire Chasles, par JEAN PELSENEER, in *Le Flambeau*, n° 3, 1955; 1 tirage à part 22 cm.

Les dangers de la prolétarisation de la science, par JEAN PELSENEER, in *Revue de l'Université de Bruxelles*, janvier-février 1956, n° 2; 1 fasc. 24 cm.

La répugnance à publier chez le savant de génie, par JEAN PELSENEER. Extrait des *Actes du VIII^e congrès international d'histoire des sciences*, Florence, 3-9 septembre 1956. Florence, Tipografia Giuseppe Bruschi, 1956; 1 fasc. 24 cm.

Biographie nationale, publié par l'Académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique. T. 29, 1957 : *Zénobe Gramme*, par JEAN PELSENEER; t. 30, fasc. 1, 1958 : *Louis Cruls*, par JEAN PELSENEER. Bruxelles, Établissements Émile Bruylant; 2 fasc. 24 cm.

Science et technique. Aspects sociologiques, par JEAN PELSENEER, in *Revue de Sociologie*, n° 2, 1959. Bruxelles, Éditions de l'Institut de sociologie Solvay; 1 fasc. 25 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Académie des sciences de la R. S. S. d'Ouzbékistan. *L'observatoire d'Ouloug-Beg à Samarkande*, et *l'Observatoire astronomique de Tachkent*, par V. P. SHCHEGLOV, 1958; 2 fasc. 19 cm.

Proceedings of the first Japan Congress on testing materials, published by THE JAPAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, Kyoto, 1958; 1 vol. 28 cm.

Proceedings of the 1957 fast reactor information Meeting held at Chicago, Ill., november 20-21, 1957. United states atomic energy commission; 1 vol. 26 cm.

United states atomic energy commission. 1959 *Nuclear data tables*. Compilations by J. W. BUTLER, G. H. FULLER, R. C. GIBBS and K. WAY, N. B. GOVE, R. J. HOWERTON, J. B. MARION, G. L. Mc GINNIS, M. YAMADA. Washington, National Academy of Sciences, National research Council, 1959; 1 vol. 26 cm.

Id. Radiations from radioactive atoms in frequent use. Washington, 1959; 1 vol. 26 cm.

CIBA FOUNDATION STUDY GROUP; N. 1 : *Pain and Itch nervous mechanisms*; N. 2 : *Steric course of microbiological reactions*. London, G. E. W. Wolstenholme, Cecilia M. O' Connor and Churchill Ltd, 1959; 2 vol. 19 cm.

Mineral production in New York state 1950-1956, by TERRY W. OFFIELD. *The Mineral industry of New York*, by JOSEPH KRICKICH, GERALDINE C. SLAYPOH. Albany, New York state museum and science service, 1958; 1 fasc. 29 cm.

Microbiology yesterday and today, by VERNON BRYSON. Rutgers, the state University, 1959; 1 vol. 23,5 cm.

Institut national de la statistique et des études économiques. Ministère de l'agriculture. *Recensement général de l'agriculture de 1955. Caractéristiques générales des exploitations. II. Premiers résultats par région agricole*. Paris, Imprimerie nationale, 1959; 1 vol. 27 cm.

Éphémérides nautiques pour l'an 1960, ouvrage publié par le BUREAU DES LONGITUDES spécialement à l'usage des marins. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 vol. 26,5 cm.

Fonctions sphériques de Legendre et fonctions sphéroïdales; t. III, par LOUIS ROBIN, in *Collection technique et scientifique du C.N.E.T.* Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 vol. 24 cm.

Extraits de *Geologischen Rundschau*, Bd. 43, Heft 2, 1955 : *Sur la signification des sédiments rouges et verts du trias du Jura français*, par ANTOINE BONTE, PAUL CELET. *Sur quelques modifications subies par les gîtes salifères*, par ANTOINE BONTE. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag; 2 tirages à part 23 cm.

Extraits des *Annales de la Société géologique du nord*; t. LXXIII, 4 nov. 1953 : *Observations sur le Landénien continental de Noyelles-sur-Escaut, Nord*, par E. RICHEZ, ANTOINE BONTE; t. LXXIV, 3 mars 1954 : *Sur une transformation de la polyhalite en gypse*, par ANTOINE BONTE, PAUL CELET; t. LXXIV, 7 avril 1954 : *Poches de dissolution, argiles de décalcification et grès mamelonnés dans la région d'Arras, Pas-de-Calais*, par ANTOINE BONTE; t. LXXV, 27 avril 1955 : *Sables verts et poches de dissolution dans le Bathonien moyen de l'Aisne et des Ardennes*, par ANTOINE BONTE; t. LXXV, 8 juin 1955 : *Vallées quaternaires remblayées dans les environs de Lille*, par ANTOINE BONTE; t. LXXV, 7 décembre 1955 : *Sur la signification du Diluvium de l'Artois*, par ANTOINE BONTE; t. LXXVI, 20 juin 1956 : *Sur une association de marcassite et de silex dans la craie*, par ANTOINE BONTE; t. LXXVII, 16 janvier 1957 : *Observations sur l'épaisseur de la craie solifluée dans le Nord de la France*, par ANTOINE BONTE; t. LXXVII, 3 avril 1957 : *Observations sur le dôme du Mélantois*, par ANTOINE BONTE; t. LXXVIII, 5 mars 1958 : *Les formations de passage du jurassique au crétacé dans le Boulonnais*, par ANTOINE BONTE, IVAN GODFRIAUX; t. LXXVIII, 5 novembre 1958 : *Sur divers aspects de la circulation des eaux souterraines. Application à la recherche de l'eau dans les calcaires*; t. LXXVIII, 3 décembre 1958 : *Les eaux profondes du Nord de la France et leur utilisation éventuelle et le Jurassique du sondage de Saigneville*, par ANTOINE BONTE. Lille, Imprimerie centrale du Nord; 12 fasc. 21,5 cm.

Extraits du *Bulletin de la carte géologique de France*; n° 241, t. LII, 1954 : *Observations géologiques sur la feuille de Renwez au 50 000^e*, par ANTOINE BONTE, PAUL CELET. *Observations géologiques dans la région de Cléron, Doubs*, par ANTOINE BONTE, PAUL CELET; n° 246, fasc. A, t. LIII, 1955 : *Observations sur les environs de Péronne et de Bapaume. Feuille de Cambrai au 80 000^e*, par ANTOINE BONTE, CHARLES DELATTRE, PAUL CELET. *Callovien-Bathonien de Signy-l'Abbaye. Sables wealdiens et landéniens. Feuille de Renwez au 50 000^e*, par ANTOINE BONTE. *Les environs de Port-Lesney. Feuille de Quingey au 50 000^e*, par ANTOINE BONTE; 5 tirages à part, 23,5 cm.

Sur quelques aspects de la dissolution des calcaires, par ANTOINE BONTE, in *80^e Congrès des Sociétés savantes*, 1955; 1 extrait 24 cm.

Projet d'extension du port de Boulogne-sur-mer, par ANTOINE BONTE, LÉON FEUGUEUR, in *Compte rendu sommaire de la Société géologique de France*, 1956, n° 10; 1 feuille 24,5 cm.

Le rôle de la géologie dans les travaux de génie civil, par ANTOINE BONTE, Lille, 1956; 1 fasc. 27 cm.

Les études géologiques en génie civil, par ANTOINE BONTE. Extrait de *Construction*, t. XI, n° 10, 1956. Paris, Dunod; 1 fasc. 31 cm.

Réflexions sur l'origine des Bauxites et sur l'altération superficielle des calcaires, par ANTOINE BONTE, in 83^e Congrès des Sociétés savantes, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Royaume de Belgique. Ministère des Colonies. Commission de géologie. *Carte géologique du Congo belge et du Ruanda-Urundi*, au 1/50 000^e. Feuille Thysville, $\frac{S.6/14}{S.W.2}$ et $\frac{S.6/14}{S.W.4}$; Feuille Inkisi, $\frac{S.6/15}{S.W.1}$, $\frac{S.6/15}{S.W.2}$, $\frac{S.6/15}{S.W.3}$, $\frac{S.6/15}{S.W.4}$, $\frac{S.6/15}{N.W.4}$, Tracés et photo-géologie de H. LADMIRANT, sous la direction de L. CAHEN, J. LEPERSONNE; 7 pl. 75 cm × 102 cm.

Alexander Von Humboldt, par RICHARD BITTERLING. München; Berlin, Deutscher Kunstverlag, 1959; 1 vol. 25,5 cm.

Académie royale de Belgique. Classe des sciences. *Mémoires*; t. XXXI, fasc. 3 : *Le granite et les déformations mineures des roches (Schistosité, microplissement, etc.)*, par PAUL FOURMARIER. Bruxelles, Palais des Académies, 1959; 1 fasc. 25,5 cm.

Chemické rozborý a stavbnictve, par JAROMIR JAMBOR. Bratislava, Vydavateľstvo slovenskej Akadémie vied, 1953; 1 vol. 24 cm.

Elektrotechnické hmoty, par N. P. BOGORODICKIJ, V. V. PASYNKOV, B. M. TAREJEV. Bratislava, Vydavateľstvo Slovenskej Akadémie vied, 1953; 1 vol. 24 cm.

Tuky, Oleje a emulse a kozeluzstvi, par VACLAV KUBELKA. Bratislava, Vydavateľstvo slovenskej Akadémie vied, 1954; 1 vol. 24 cm.

Teoretické zaklady elektrotechniky. II. diel : *Teoria striedavych prudov*, par P. L. KALANTAROV, L. R. NEJMAN. Bratislava, Vydavateľstvo slovenskej Akadémie vied, 1954; 1 vol. 24 cm.

Zaklady teorie transduktorov, par L'UDOVIT KNEPPO. Bratislava, Slovenska Akademia vied, 1954; 1 fasc. (multicopié), 26,5 cm.

Striedavé prudy, par L'UDOVIT KNEPPO. Bratislava, Vydavateľstvo Slovenskej Akademie vied, 1954; 1 vol. 24 cm.

V^e Salon international de la Chimie, 18-29 juin 1959. *Catalogue officiel*. Paris, Presses documentaires, 1959; 1 vol. 24 cm.

Chimie et industrie. Conférence internationale des arts chimiques, 18-29 juin 1959. Paris, Presses documentaires, 1959; 1 vol. 27 cm.

Centre international de synthèse. *Revue d'Histoire des sciences et de leurs applications*; t. XI, 1958 : *Deux lettres de Laplace à Lavoisier*, par DENIS DUVEEN, ROGER HAHN. Paris, Presses universitaires de France; 1 fasc. 24,5 cm.

United States at Geneva 1958. 2nd *International Conference on the Peaceful Uses of atomic energy*. Genève; 1 vol. 23 cm.

The Physico-chemical Constants of Binary systems in Concentrated Solutions; xol 1 : *Two organic compounds (without Hydroxyl Derivatives)*, by JEAN TIMMERMANS. New York, Interscience Publishers, 1959; 1 vol. 24,5 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 31 AOUT 1959.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

M. **ROGER HEIM** s'exprime en ces termes :

Au retour de Montréal, où l'Académie avait bien voulu me désigner pour conduire la délégation française au 9^e Congrès International de Botanique qui s'y est tenu du 19 au 29 août 1959, je viens vous transmettre le cordial salut de nos collègues botanistes du Canada.

Le congrès, admirablement organisé, précédé et suivi d'excursions nombreuses qui ont mis en évidence les richesses naturelles exceptionnelles, botaniques et forestières, de ce pays, a réuni près de 2 800 représentants de toutes les branches de la science des plantes, pures et appliquées, et permis, selon un grand nombre de colloques, de faire le point sur des problèmes de haut intérêt comme ceux que posent les relations entre les fleurs et les insectes, la productivité mondiale de la végétation, les systèmes de classification des végétaux, la chimie des plantes appliquée aux questions de systématique, comme les aperçus modernes sur la phylogénie des algues, leur culture au laboratoire, l'écologie des algues, la différenciation chez les champignons inférieurs, les mycoses humaines, les cellules végétales flagellées, les virus des plantes, l'hérédité de résistance aux maladies, les antagonismes dans le sol, la nitrification, les rapports de l'embryologie avec la taxinomie, l'origine et l'évolution des Angiospermes, la classification des graminées, la photosynthèse, les substances de croissance et leur action, la physiologie des fruits en voie de maturation, les effets des radiations, l'organisation structurale de la cellule, etc. Ces quelques rappels suffisent à montrer la multiplicité et l'étendue des problèmes discutés et l'importance de cette grande manifestation internationale, qui suivait celle tenue à Paris en 1954, qui précède le 10^e Congrès qui se réunira à Bruxelles en 1964.

Je puis ajouter que la cordialité de nos amis canadiens, et particulièrement des Canadiens français, a été à notre égard exceptionnellement chaleureuse. Ceux de la province de Québec se sont efforcés de multiplier et d'approfondir les contacts avec les botanistes français, de jeter les bases de collaboration d'avenir, et ils ont pu nous aider matériellement à résoudre les problèmes que l'insuffisance des crédits consentis par la France avaient

soulevés pour chacun de nous. Je tiens ici à leur adresser les vifs remerciements de la délégation française : sans l'appui local des botanistes de Montréal et surtout de Québec, nous n'aurions pu espérer la venue à ce Congrès de 35 botanistes de France, qui ont su dignement y représenter la science française.

Cependant, nous devons constater que même sur cette terre de langue française, la représentation massive anglo-saxonne, l'usage presque exclusif de l'anglais dans de nombreuses discussions — pour ne pas dire l'immense majorité —, la méconnaissance que manifestent tant de savants étrangers à l'égard de notre langue, le fait que bien des botanistes de langue latine se refusaient à parler la nôtre, nous sont apparus une fois de plus comme des indices graves pour notre avenir et le rayonnement des travaux français. En jetant à ce propos et à nouveau un cri d'alarme, je souhaite que les pouvoirs publics sachent décupler leur effort en faveur des mesures qui pourraient autoriser la langue française à découvrir une audience plus large dans les grands congrès internationaux.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **PIERRE TARDI** signale à l'Académie la présence de M. **ANTONIO MARUSSI**, de la Faculté des sciences de Trieste, Président des Sections des Triangulations de l'Association internationale de Géodésie. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **ROGER HEIM** dépose sur le Bureau de l'Académie le Tome LXXXI des Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, intitulé : *Écologie des Algues marines*, dont il a écrit l'introduction.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

— *From Unification to Quaternionian Structurology*, par OTTO F. FISCHER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CANCÉROLOGIE. — *Influence de la chlorpromazine et de la réserpine sur la cancérisation expérimentale du foie chez le Rat.* Note de M. **ANTOINE LACASSAGNE**, M^{me} **LUCIENNE HURST** et M. **ALBERT-JEAN ROSENBERG**.

L'action de la chlorpromazine sur la production, par le *p*-diméthylaminoazobenzène, d'hépatomes chez le Rat a été recherchée par Théret ⁽¹⁾ et par Fujita et ses collaborateurs ⁽²⁾. Le premier a constaté un double effet : retard initial de l'éclosion de la malignité, et privation ultérieure des moyens de défense de l'organisme; il les a supposés être des conséquences d'un blocage hypothalamohypophysaire. Les seconds auteurs ont, eux-aussi, admis un effet inhibiteur par retard du passage du stade précancéreux au stade cancéreux.

1. Nos expériences ont consisté dans l'administration continue de la chlorpromazine mélangée à la nourriture à raison de 40 cg/kg. Elles ont été conduites dans des conditions identiques à celles que nous avons effectuées depuis une dizaine d'années au moyen du jaune de beurre. 60 cg de ce cancérigène sont incorporés à 1 kg des substances utilisées pour la confection des boulettes alimentaires qui constituent la seule nourriture des animaux. La formule de ce régime, carencé en protéines et en vitamines, a été donnée précédemment ⁽³⁾.

On a ainsi traité 28 animaux des deux lignées que nous avons toujours employées (17 ♂ Wistar, et 11 ♀ Sprague-Dawley). Au fur et à mesure des décès spontanés ou des sacrifices, l'examen histologique de deux ou trois fragments prélevés en des emplacements différents du foie de chacun des animaux a été pratiqué. La chronologie des lésions a été comparée à celle de nombreux animaux ayant reçu du jaune de beurre seul.

Schématiquement rapportées, les étapes des changements progressifs de la structure hépatique sous l'action du seul *p*-diméthylaminoazobenzène, dans nos propres conditions expérimentales, sont en général les suivantes (mis à part les quelques inégalités individuelles qu'on trouve dans tous les lots d'animaux) : 1^o *Première quinzaine* : anomalies et dégénérescence de cellules hépatiques disséminées; 2^o *Deuxième quinzaine* : début de prolifération des canalicules biliaires à partir des espaces portes; 3^o *Deuxième mois* : poussée considérable de ces néocanalicules qui ceinturent les lobules, les rétrécissent, les pénètrent et les dilacèrent; 4^o *Troisième mois* : formation d'adénomes canaliculaires plus ou moins localisés

ou diffus; 5° *Quatrième mois* : différenciation de nodules parenchymateux de régénération; quelques cas précoces de cancérisation; 6° *Du cinquième au huitième mois* : apparition de différents types de carcinomes multicentriques chez presque tous les animaux. On n'a pas mentionné les altérations telles que stéatose, fibrose, nécrose, hémorragie, foyers de réactions inflammatoire, hémopoïétique, voire ossifiante, qui sont des épiphénomènes contingents. La date moyenne de constatation du premier cancer dans de nombreuses expériences, faites avec l'azoïque seul, a été de 180 jours, le plus précoce ayant été trouvé à 105 jours et le plus tardif à 232 jours.

Comme les rats traités à la chlorpromazine sont morts de cancer du foie entre les 112^e et 193^e jours (152^e en moyenne), on doit conclure que l'effet de cette drogue sur le processus de cancérisation est faible, mais ne peut être interprété que comme une légère accélération. Son action à cet égard est donc très différente de celle de la réserpine.

2. Dans une publication antérieure (⁴), on a signalé, en effet, la précocité d'apparition de cancers du foie à partir du 70^e jour, chez des rats auxquels ce tranquillisant avait été administré avec la nourriture. Chacun des stades évolutifs des principales altérations hépatiques avait été avancé. Aux derniers jours du premier mois de traitement, on a pu constater un degré de prolifération de néocanalicules biliaires et une destruction des lobules hépatiques qu'on ne rencontre habituellement qu'au cours des 2^e et 3^e mois. Des changements cytologiques précancéreux ont été reconnus au 60^e jour.

Nous avons alors pensé que la réserpine se comportait comme un cocarcinogène local. L'interprétation du résultat obtenu depuis, dans une expérience menée parallèlement, et consistant à rechercher l'effet de la réserpine sur la cancérogénèse mammaire chez la Souris (⁵), nous a fait envisager une autre hypothèse interprétative. De même que, dans ce dernier cas, il y aurait inhibition de centres hypothalamiques qui règlent la sécrétion des hormones hypophysaires et ovariennes, responsables des changements morphologiques et fonctionnels de la glande mammaire; de même, la réserpine inhiberait les centres hypothalamiques qui règlent la sécrétion des hormones hypophysaires et corticosurrénales intéressées dans la régénération du foie.

En effet, il a été établi que la régénération du foie lobectomisé est contrariée chez des animaux ayant subi la double adrénalectomie (⁶); qu'elle est rétablie par des injections d'extrait corticosurrénal ou d'acétate de désoxycorticostérone (⁷); que de toute façon elle est activée par l'hormone adrénocorticotrope hypophysaire (⁸).

D'autre part, des constatations analogues ont été faites en ce qui concerne la cancérisation expérimentale du foie (qu'on peut justement qualifier de régénération pathologique). Griffin et ses collaborateurs virent qu'elle ne se produit pas chez des rats hypophysectomisés (⁹); ils fournissaient ainsi un nouvel exemple de l'empêchement du processus de cancérisation, lié à la privation de la glande pituitaire, dont plusieurs autres avaient été

donnés antérieurement par divers auteurs, notamment par Lacassagne et ses collaborateurs chez le Lapin et la Souris, à partir de 1936 ⁽¹⁰⁾.

D'ailleurs, chez les rats hypophysectomisés, soumis au traitement par l'azoïque auquel le tissu hépatique résiste, le cortex surrénal est atrophié ⁽¹¹⁾; mais des injections d'ACTH, surtout quand on y ajoute de la somatotropine, permettent à l'action cancérogène sur le foie de se rétablir en partie ⁽¹²⁾. Enfin, il a été montré que le jaune de beurre ne provoque pas d'altérations hépatiques et donc pas de cancer chez des rats adrénaléctomisés et dépourvus de surrénales accessoires ⁽¹³⁾.

Si l'on rapproche l'ensemble de ces faits expérimentaux concordants, des notions nouvelles sur l'existence de centres hypothalamiques régulateurs de la sécrétion de l'ACTH par l'hypophyse ⁽¹⁴⁾, ⁽¹⁵⁾ et des effets de la réserpine constatés au niveau de la surrénale ⁽¹⁶⁾, on est tenté de proposer la conclusion suivante : il est probable que la réserpine inhibe un centre hypothalamique qui commande la sécrétion de l'hormone corticotrope hypophysaire; le dérèglement de celle-ci perturberait la production de l'hormone surrénalienne qui joue un rôle actif dans la régénération du foie comme dans la cancérisation expérimentale de cet organe.

(1) C. THÉRET, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1926.

(2) K. FUJITA, S. IWASE, T. ITO et M. MATSUYAMA, *Nature*, 181, 1958, p. 54.

(3) L. CORRE, P. L. MARIANI et R. REVERDIN, *Bull. Assoc. franç. Étude Cancer*, 38, 1951, p. 144.

(4) L. HURST, A. LACASSAGNE et A. J. ROSENBERG, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 441.

(5) A. LACASSAGNE et J. F. DUPLAN, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 810.

(6) D. BERMAN, M. SYLVESTER, E. C. HAY et H. SELYE, *Endocrinology*, 41, 1947, p. 258.

(7) I. E. UYLDERT, *Acta Physiol. Pharmac. Neerland.*, 1, 1950, p. 359.

(8) S. ROBERTS, *Feder. Proc.*, 10, 1951, p. 237.

(9) A. C. GRIFFIN, A. P. RINFRET et V. F. CORSIGILIA, *Cancer Research*, 13, 1953, p. 77.

(10) A. LACASSAGNE et W. NYKA, *C. R. Soc. Biol.*, 121, 1936, p. 822.

(11) H. L. RICHARDSON, A. C. GRIFFIN et A. P. RINFRET, *Cancer*, 6, 1953, p. 1025.

(12) C. H. ROBERTSON, M. A. O'NEAL, H. L. RICHARDSON et A. C. GRIFFIN, *Cancer Research*, 14, 1954, p. 549.

(13) A. SYMEONIDIS, A. MULAY et F. H. BURGOYNE, *J. Nat. Cancer Inst.*, 14, 1954, p. 805.

(14) J. DE GROOT et G. W. HARRIS, *J. Physiol.*, 111, 1950, p. 335.

(15) S. M. MC CANN et J. R. BROBECK, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 87, 1954, p. 318.

(16) R. GAUNT, A. A. RENZI, N. ANTONCHAK, G. J. MILLER et M. GILMAN, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 59, 1954, p. 22.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les fonctions matricielles de la classe de Hardy H_2 .* (II) Note (*) de M. **PESI MASANI**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Nous établissons un théorème d'unicité pour les fonctions matricielles de la classe H_2 , qui généralise complètement le théorème classique. A partir de notre théorème donné dans la Note précédente ⁽¹⁾ et d'un théorème de Potapov ⁽²⁾, nous obtenons une généralisation pour les fonctions matricielles de H_2 , de rangs maximaux, d'un théorème de factorisation de Nevanlinna ⁽³⁾ pour fonctions complexes.

1. Le théorème de factorisation établi dans la Note précédente ⁽¹⁾, 2.1, nous donne le

1.1. THÉORÈME D'UNICITÉ. — Soit Ψ_+ une fonction (non nulle) à valeurs matricielles $q \times q$ de la classe H_2 dans le disque $D_+ = \{ |z| < 1 \}$, et soit Φ son associée optimale, ⁽¹⁾, § 1. Si $\Psi_+(0) \Psi_+^*(0) = \Phi_+(0) \Phi_+^*(0)$, alors $\Psi = \Phi U_0$, où U_0 est une matrice unitaire. De plus, $U_0 = I$, si $\Psi_+(0) \succ 0$.

Démonstration. — D'après ⁽¹⁾, 2.1, 2.2,

$$(1) \quad \Psi = \Phi \chi = \Omega \sqrt{GJS} = \Omega \sqrt{GS}, \quad \Omega_+(0) = I,$$

$$\sqrt{GS}(e^{i\theta}) \sim \sum_{k=0}^{\infty} A_k e^{ki\theta} \in L_{\infty}^{0+}.$$

Donc selon l'identité de Parseval, puisque S a des valeurs unitaires,

$$(2) \quad \sum_{k=0}^{\infty} A_k A_k^* = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (\sqrt{GS})(\sqrt{GS})^* d\theta = G.$$

Mais, d'après (1),

$$\Psi_+(0) = \Omega_+(0) (\sqrt{GS})_+(0) = A_0.$$

Donc, si nous avons $A_0 A_0^* = \Psi_+(0) \Psi_+^*(0) = G$, et par conséquent $A_0 = \sqrt{GU_0}$, où U_0 est unitaire, il découlerait de (2) que $A_k = 0$ pour $k > 0$, c'est-à-dire que $\sqrt{GS}(e^{i\theta}) = A_0$, p.p. Donc par (1)

$$\Psi = \Omega A_0 = \Omega \sqrt{GU_0} = \Phi U_0.$$

C. Q. F. D.

Ce théorème est le meilleur, car il est une généralisation complète du théorème classique. D'après ⁽¹⁾, 2.1, il s'ensuit que

$$\Psi_+(z) \Psi_+^*(z) \prec \Phi_+(z) \Phi_+^*(z) \quad (z \in D_+).$$

Donc, le dernier théorème montre que, étant donnée Φ optimale et γ une transformation conforme de D_+ en D_+ et du cercle C en C , la fonction $\tilde{\Phi}(e^{i\theta}) = \Phi\{\gamma(e^{i\theta})\}$ est optimale, sauf un facteur unitaire, constant.

2. Potapov ⁽²⁾ a généralisé aux cas de fonctions matricielles, méromorphes et « J-contractives », le théorème de factorisation de Nevanlinna ⁽³⁾, § 165, pour fonctions complexes et « beschränktartige ». Suit une version de son théorème pour les fonctions holomorphes :

2.1. THÉORÈME. — Chacune des fonctions $\Psi_+ \in H_\infty$ dans D_+ , de rang maximal q , et telle que $\Psi_+(z) \Psi_+^*(z) \prec I$ (« I-contractive ») admet une factorisation

$$\Psi_+(z) = \prod_{k=1}^{\infty} V_k \begin{bmatrix} \frac{z_k - z}{1 - \bar{z}_k z} & \frac{|z_k|}{z_k} I_{p_k} & O \\ O & I \end{bmatrix} V_k^{-1} \int \exp \left\{ \frac{z + e^{i\theta(t)}}{z - e^{i\theta(t)}} dE(t) \right\}.$$

où dans le premier facteur (le produit généralisé de Blaschke) z_k sont les zéros de $\det \Psi_+$, $p_k \leq q$, V_k sont des matrices unitaires, et où dans le second facteur (l'intégrale multiplicative de Volterra-Schlesinger généralisée) E est une fonction matricielle hermitienne et non décroissante telle que $\text{trace } E(t) = t$, $0 \leq t \leq 1$, et $\theta(t)$ est une paramétrisation du cercle C .

Ce résultat approfondi n'est pas équivalent au résultat classique, car la partie absolument continue, et les parties singulière et des sauts de la distribution matricielle E ne sont pas séparées. D'ailleurs le résultat ne s'applique qu'aux fonctions bornées dans D_+ . Cependant, nous pouvons l'appliquer à notre fonction S ⁽¹⁾, 2.1, quand $\rho = q$; car en ce cas nous avons $S_+(z) S_+^*(z) \prec I$. De cette manière nous obtenons le

2.2. THÉORÈME. — Chacune des fonctions $\Psi_+ \in H_2$ de rang maximal q admet une factorisation

$$\Psi_+(z) = \Phi_+(z) B_+(z) P_+(z) \quad (z \in D_+),$$

où $\Phi_+ \in H_2$ est l'associée optimale de Ψ_+ , et B_+ , P_+ sont le produit généralisé de Blaschke et l'intégrale multiplicative introduites dans 2.1.

Ce théorème constituerait une généralisation du théorème de Nevanlinna aux cas de fonctions matricielles de H_2 et de rang maximal, si nous pouvions montrer que la distribution matricielle E , qui a lieu dans l'intégrale multiplicative P_+ dans 2.2, est singulière et composée des sauts, c'est-à-dire que $E'(t) = O$, presque partout. Nous proposerons cette proposition sous forme de conjecture, car il semble que la partie absolument continue est comprise dans la fonction Φ_+ optimale.

Quand le rang $\rho < q$, le théorème de Potapov est inutilisable, et nous devons faire de nouvelles recherches pour avancer au-delà du théorème de notre Note précédente ⁽¹⁾.

(*) Séance du 10 août 1959.

(1) P. MASANI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 873.

(2) V. P. POTAPOV, *Trudy Moskov Math. Obse.* 4, 1955, p. 125-236.

(3) R. NEVANLINNA, *Eindeutige Analytische Funktionen* (Zweite Auflage), Berlin, 1953.

PHYSIQUE COMÉTAIRE. — *Observations polarimétriques de la comète 1957 d et essai d'interprétation.* Note de M^{me} MARIE-THÉRÈSE MARTEL, transmise par M. André Danjon.

La polarisation observée dans le noyau s'accorde assez bien avec les valeurs théoriques déterminées par Houziaux et Battiau pour des particules ayant un indice de réfraction voisin de 1,33 et dont le rayon reste compris entre 0,2 et 0,3 μ .

La polarisation du spectre d'émission des bandes de Swan et du cyano-gène dans les comètes est due au mécanisme de fluorescence ⁽²⁾. La polarisation du spectre continu provient de la diffusion de la lumière solaire par des particules solides, des électrons libres, etc. Blackwell et Wilstrop ⁽³⁾ ont attribué à des particules météoriques assez grandes par rapport aux longueurs d'ondes lumineuses leurs résultats polarimétriques trouvés pour le noyau de la comète 1956 h. Leur interprétation se base sur la polarisation d'un spécimen de météorite métallique étudié par Kloverstrom et Rense ⁽⁴⁾. Il semble, d'après le récent travail d'Houziaux et Battiau ⁽⁵⁾, que la polarisation observée dans la comète 1957 d ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾ pourrait s'expliquer simplement, en accord avec le modèle de Whipple ⁽⁹⁾, par la diffusion de la lumière solaire sur des particules de H₂O ou de CO₂ dont l'indice de réfraction est voisin de 1,33.

La figure ci-contre groupe en fonction de l'angle de diffusion θ les taux P de polarisation de la comète 1957 d que j'ai observés du 18 au 29 août. Les aires circulaires mesurées sur le noyau ont des diamètres angulaires de 8 à 16". Sur ce graphique les différents points représentant mes observations sont ainsi répartis :

— Les cercles vides \bigcirc se rapportent aux mesures faites dans les intervalles spectraux 6 200-6 600 Å, 6 000-6 600 Å, 5 750-6 100 Å, 6 700-8 700 Å, 7 400-8 700 Å et 5 200-6 600 Å. Ces régions spectrales limitent ainsi une portion du spectre continu seul ou mélangé à une émission inférieure à 2 % de la lumière observée ⁽¹⁾.

— Les croix + donnent les résultats de la région 3 500-6 600 Å. Dans ce domaine les différentes émissions représentent environ 9 % de la lumière totale ⁽¹⁾.

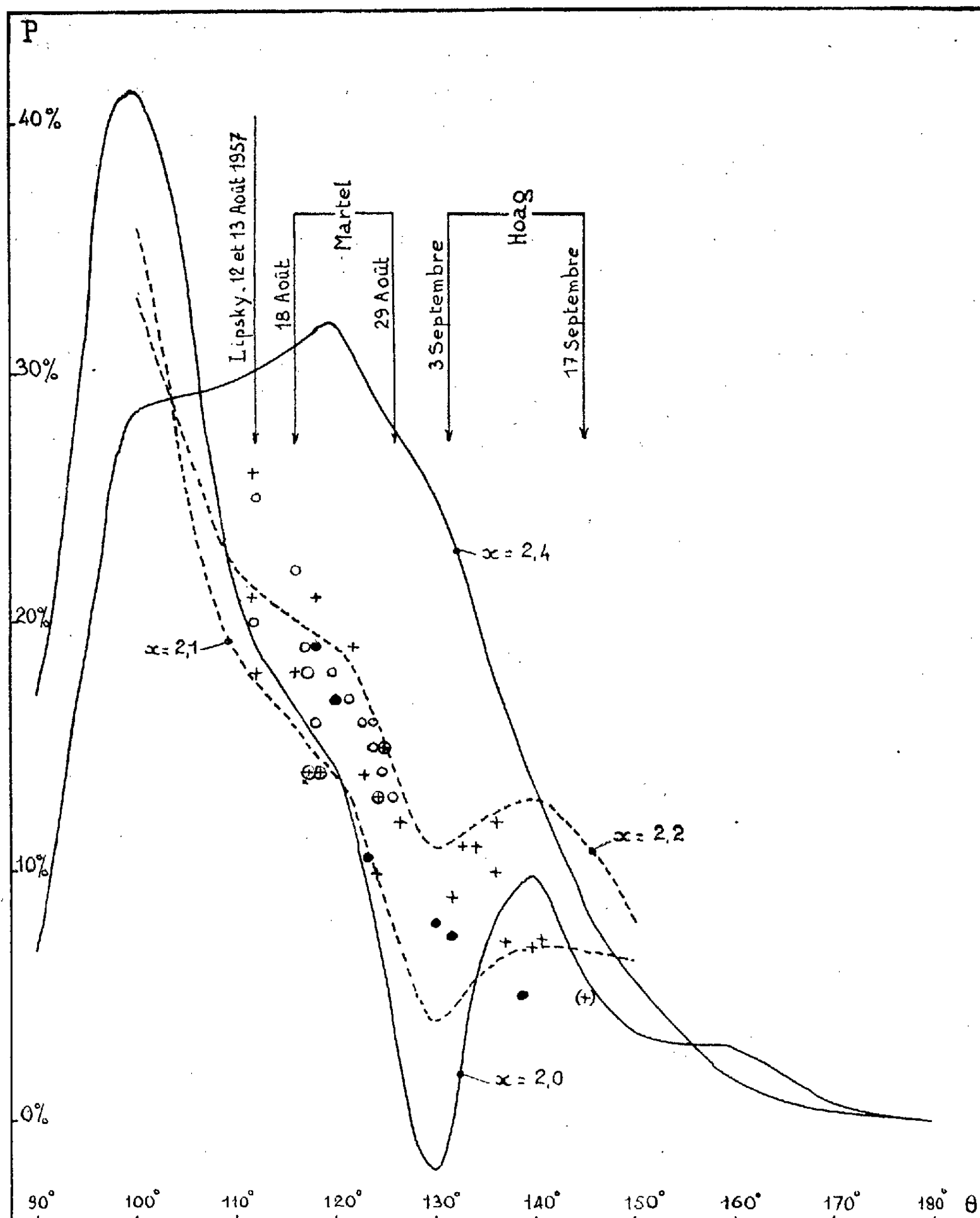
— Les cercles contenant une croix \oplus correspondent aux observations faites dans les domaines spectraux 3 500-5 000 Å et 4 700-5 800 Å.

J'ai adjoint, aux résultats de mes observations, ceux obtenus photo-électriquement par Lipsky ⁽⁶⁾ (12-13 août) et par Hoag ⁽⁸⁾ (3-17 septembre). J'ai noté suivant un cercle vide les observations de Lipsky faites avec un filtre orangé et suivant une croix celles effectuées sans filtre pour des aires de 1',9 de diamètre. Les observations de Hoag faites sans filtre sont indiquées par des croix, elles portent sur des aires de 15 et 48" de diamètre.

Les courbes tracées en traits pleins sont extraites du travail d'Houziaux

et Battiau ⁽⁵⁾ pour les valeurs de $x = 2, 0$ et $x = 2,4$, avec $x = 2\pi a/\lambda$, (a , rayon de la particule sphérique, λ , longueur d'onde).

Les courbes sont calculées pour un nuage de particules dont les rayons sont distribués suivant le type A ⁽⁵⁾.



Les courbes tracées en pointillés correspondent à $x = 2,1$ et $x = 2,2$. Elles sont déduites par interpolation des données contenues dans les tables d'Houziaux et Battiau pour le même nuage de particules. Cette interpolation est acceptable ⁽¹⁰⁾.

Enfin sur ce graphique j'ai ajouté les valeurs de la polarisation de la comète 1956 *h* obtenues par Blackwell et Willstrop en isolant une étroite bande du continuum centrée sur $4\,530\text{ Å}$ ⁽³⁾. Ces résultats sont indiqués par six cercles pleins.

L'examen des points du graphique ci-dessus montre que l'ensemble des observations polarimétriques dans le noyau des comètes coïncide assez bien avec les courbes déduites des calculs d'Houziaux et Battiau. Pour les différentes longueurs d'onde observées, le rayon moyen des particules diffusantes varie de $0,15$ à $0,27\text{ }\mu$ ($0,15\text{ }\mu$ pour la comète 1956 *h*, de $0,21$ à $0,27\text{ }\mu$ pour la comète 1957 *d*).

⁽¹⁾ J'ai effectué ces mesures sur les spectres pris au prisme objectif et étudiés par Nguyen-Huu Doan (*Comptes rendus*, 245, 1957, p. 921).

⁽²⁾ Y. ÖHMAN, *Stockholm Observatorium Annaler*, 13, 1941, p. 11.

⁽³⁾ *Monthly Notices*, 117, 1957, p. 383.

⁽⁴⁾ *Astroph. J.*, 115, 1952, p. 495.

⁽⁵⁾ *Institut d'Astrophysique de Liège*, collection in-8°, 16, n° 400, 1958.

⁽⁶⁾ I. N. LIPSKY, *Astronomical Circular* (en russe), n° 185, 1957, p. 3.

⁽⁷⁾ M. T. MARTEL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2347.

⁽⁸⁾ A. A. HOAG, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 70, 1958, p. 203.

⁽⁹⁾ *Astroph. J.*, 111, 1950, p. 375 et 113, 1951, p. 464.

⁽¹⁰⁾ L. HOUZIAUX, Communication privée.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le principe variationnel des champs spinoriels.*

Note (*) de M^{me} JUDITH WINOGRADZKI, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Les lagrangiens des équations spinorielles linéaires

$$(1) \quad m\Psi + \gamma^k \Psi_{,k} = 0 \quad (\Psi = \Psi^\alpha) \quad (1)$$

peuvent s'écrire

$$(2) \quad L = a\tilde{\Phi}\Psi + b\tilde{\Phi}\gamma^k\Psi_{,k} + c\Phi_{,k}\gamma^k\Psi \quad (b \neq c),$$

a, b, c étant des coefficients numériques [$a/(b-c) = m$] et Φ l'un des spineurs contragradient à Ψ dont les composantes sont des formes linéaires, à coefficients constants, des composantes de Ψ et de $\tilde{\Psi}$. Nous appelons contragradient deux spineurs dont le produit contracté est un scalaire au sens large, c'est-à-dire donne l'une des quatre représentations de dimension 1 du groupe de Lorentz général. L est donc un scalaire au sens large. Toute forme (2) ne constitue pas un lagrangien. En considérant (2) comme lagrangien, on peut en effet obtenir les équations du champ Ψ en faisant varier soit Φ , soit $\tilde{\Psi}$. En faisant varier Φ , on obtient les équations (1); en faisant varier $\tilde{\Psi}$, on obtient

$$(3) \quad m\Phi - \tilde{\gamma}^k \Phi_{,k} = 0.$$

L est un lagrangien du champ Ψ si les équations (1) et (3) sont équivalentes.

Pour déterminer tous les lagrangiens (2), on procédera donc en deux étapes. On déterminera d'abord tous les spineurs Φ ; cette détermination se fera aisément en utilisant le formalisme spinoriel incluant les parités (2). On calculera ensuite, pour chaque spineur Φ , les valeurs de m pour lesquelles les équations (1) et (3) sont équivalentes. On constatera que pour les autres valeurs de m , la seule solution du système (1) et (3) est $\Psi = 0$.

Il résulte de la définition de Φ que

$$(4) \quad \Phi_\alpha = \sum L_{\alpha\beta} \Psi^\beta + \sum M_{\alpha\dot{\beta}} \Psi^{\dot{\beta}} \quad (\Psi^{\dot{\beta}} = \tilde{\Psi}^\beta),$$

$L_{\alpha\beta}$ et $M_{\alpha\dot{\beta}}$ étant des spineurs dont les composantes sont invariantes par rapport aux transformations du groupe de Lorentz général. D'après (4), Φ se transforme comme un spineur (contragradient à Ψ) au moins pour le groupe de Lorentz propre orthochrone. Dans un travail antérieur (2) nous avons déterminé l'ensemble des spineurs du second rang dont les composantes sont invariantes par rapport au groupe de Lorentz général. Le nombre des spineurs du second rang, à composantes invariantes, qui sont d'une variance donnée pour le groupe de Lorentz propre orthochrone, est deux. En particulier, il y a donc deux spineurs $L_{\alpha\beta}$ et deux spineurs $M_{\alpha\dot{\beta}}$ dont les composantes sont invariantes. Ces spineurs sont :

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{ll} (a) \quad \overset{1+}{L}_{\alpha\beta} \equiv \overset{i-}{L}_{\alpha\beta} \equiv \overset{1+}{L}_{\alpha\beta} \equiv \overset{i-}{L}_{\alpha\beta} = B, & (c) \quad \overset{1-}{M}_{\alpha\dot{\beta}} \equiv \overset{i-}{M}_{\alpha\dot{\beta}} \equiv \overset{1-}{M}_{\alpha\dot{\beta}} \equiv \overset{i-}{M}_{\alpha\dot{\beta}} = \tilde{A}_E, \\ (b) \quad \overset{1-}{L}_{\alpha\beta} \equiv \overset{i+}{L}_{\alpha\beta} \equiv \overset{1-}{L}_{\alpha\beta} \equiv \overset{i+}{L}_{\alpha\beta} = B_V, & (d) \quad \overset{1+}{M}_{\alpha\dot{\beta}} \equiv \overset{i+}{M}_{\alpha\dot{\beta}} \equiv \overset{1+}{M}_{\alpha\dot{\beta}} \equiv \overset{i+}{M}_{\alpha\dot{\beta}} = \tilde{A}_T, \end{array} \right.$$

les matrices B , B_U , A_E et A_T étant déterminées, à un coefficient arbitraire près, par les équations

$$(6) \quad (a) \quad \tilde{\gamma}^k = B \gamma^k B^{-1}, \quad (b) \quad -\tilde{\gamma}^k = B_U \gamma^k B_U^{-1}, \quad (c) \quad -\varepsilon_{(k)} \tilde{\gamma}^k = A_E \gamma^k A_E^{-1}, \quad (d) \quad \varepsilon_{(k)} \tilde{\gamma}^k = A_T \gamma^k A_T^{-1}$$

($\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 1$, $\varepsilon_4 = -1$; ne pas sommer sur les indices entre parenthèses) ⁽³⁾. D'après (5),

$$(4') \quad (a) \quad \overset{1}{\Phi} = B \Psi, \quad (b) \quad \overset{2}{\Phi} = B_U \Psi, \quad (c) \quad \overset{3}{\Phi} = \overset{\alpha}{A}_E \Psi, \quad (d) \quad \overset{4}{\Phi} = \overset{\alpha}{A}_T \Psi$$

sont des spineurs. Les quatre spineurs $\overset{\alpha}{\Phi}$ sont tous de même flectovariance ⁽⁴⁾ (celle de Ψ) mais, en général, ils sont de parités spatiale et temporelle différentes : deux spineurs $\overset{\alpha}{\Phi}$ ou bien ne sont jamais de mêmes parités ($\overset{1}{\Phi}$ et $\overset{2}{\Phi}$, $\overset{3}{\Phi}$ et $\overset{4}{\Phi}$) ou bien le sont seulement si Ψ est de flectovariance convenable ($\overset{1}{\Phi}$ et $\overset{3}{\Phi}$ ainsi que $\overset{2}{\Phi}$ et $\overset{4}{\Phi}$ si $\Psi = \overset{i}{\Psi}$, $\overset{1}{\Phi}$ et $\overset{4}{\Phi}$ ainsi que $\overset{2}{\Phi}$ et $\overset{3}{\Phi}$ si $\Psi = \overset{i}{\Psi}$). $\overset{1}{\Phi}$, $\overset{2}{\Phi}$, $\overset{3}{\Phi}$ et $\overset{4}{\Phi}$ sont donc les seules expressions (4) qui sont des spineurs quelle que soit la flectovariance du spineur Ψ .

Désignons par $\overset{\alpha}{L}$ l'expression obtenue en remplaçant dans (2) Φ par $\overset{\alpha}{\Phi}$. En faisant varier Ψ dans $\overset{1}{L}$, $\overset{2}{L}$, $\overset{3}{L}$ ou $\overset{4}{L}$, on obtient l'équation (3), Φ étant remplacé par $\overset{1}{\Phi}$, $\overset{2}{\Phi}$, $\overset{3}{\Phi}$ ou $\overset{4}{\Phi}$, c'est-à-dire, compte tenu de (4'),

$$(3') \quad \begin{cases} (a) & m B \Psi - \tilde{\gamma}^k B \Psi_{,k} = 0, & (c) & m \overset{\alpha}{A}_E \Psi - \tilde{\gamma}^k \overset{\alpha}{A}_E \Psi_{,k} = 0, \\ (b) & m B_U \Psi - \tilde{\gamma}^k B_U \Psi_{,k} = 0, & (d) & m \overset{\alpha}{A}_T \Psi - \tilde{\gamma}^k \overset{\alpha}{A}_T \Psi_{,k} = 0. \end{cases}$$

En multipliant (3' a) par $-B^{-1}$, (3' b) par B_U^{-1} , l'équation complexe conjuguée de (3' c) par A_E^{-1} et l'équation complexe conjuguée de (3' d) par $-A_T^{-1}$, on obtient, compte tenu de (6),

$$(3'') \quad \begin{cases} (a) & -m \Psi + \gamma^k \Psi_{,k} = 0, & (c) & \overset{\alpha}{m} \Psi + \gamma^k \Psi_{,k} = 0, \\ (b) & m \Psi + \gamma^k \Psi_{,k} = 0, & (d) & -\overset{\alpha}{m} \Psi + \gamma^k \Psi_{,k} = 0. \end{cases}$$

Seule l'équation (3'' b) est identique à l'équation (1). Chacune des trois autres équations (3'') n'est équivalente à l'équation (1) que pour des valeurs convenables du paramètre m : (3'' a) si m est nul, (3'' c) si m est réel et (3'' d) si m est imaginaire. Les lagrangiens du champ spinoriel (1) qui sont des scalaires (au sens large), quelle que soit la flectovariance du champ, sont donc

$$(7) \quad \begin{cases} \text{si } m = 0 & \overset{1}{L}, \overset{2}{L}, \overset{3}{L}, \overset{4}{L} \\ \text{si } m \neq 0 & \text{et } \begin{cases} \overset{\alpha}{m} = +m & \overset{2}{L}, \overset{3}{L} \\ \overset{\alpha}{m} = -m & \overset{1}{L}, \overset{4}{L} \\ \overset{\alpha}{m} \neq \pm m & \overset{2}{L} \end{cases} \end{cases}$$

Compte tenu de (4'), $\overset{1}{L}(\Phi, \Psi) = \overset{1}{\mathcal{L}}(\Psi)$, $\overset{2}{L}(\Phi, \Psi) = \overset{2}{\mathcal{L}}(\Psi)$. L'équation d'Euler correspondant au lagrangien $\overset{1}{\mathcal{L}}$ s'écrit $\gamma^k \Psi_{,k} = 0$ ⁽⁵⁾; c'est bien

l'équation (1) pour $m = 0$. La dérivée hamiltonienne de \mathcal{L}^2 identiquement nulle ⁽⁵⁾. On verra plus loin que \mathcal{L}^2 est égal à une divergence.

2. Moyennant la règle des signes ⁽²⁾ les lois de transformation des scalaires \mathcal{L}^1 , \mathcal{L}^2 , \mathcal{L}^3 et \mathcal{L}^4 pour les retournements de l'espace et du temps se déduisent de (5) par simple lecture. Les variances de \mathcal{L}^3 et de \mathcal{L}^4 sont indépendantes de la flectovariance du spineur Ψ . Quel que soit Ψ , \mathcal{L}^3 est invariant par rapport au retournement de l'espace et change de signe pour le retournement du temps. C'est le contraire pour \mathcal{L}^4 . Les variances de \mathcal{L}^1 et de \mathcal{L}^2 par contre changent avec la flectovariance de Ψ . Il existe donc des lagrangiens \mathcal{L}^1 et \mathcal{L}^2 appartenant à chacun des quatre types de scalaires. Dans le cas généralement envisagé ($\Psi = \bar{\Psi}$) ⁽⁶⁾, \mathcal{L}^1 se transforme comme \mathcal{L}^4 et \mathcal{L}^2 comme \mathcal{L}^3 .

3. Compte tenu des équations du champ (1), tous les lagrangiens (2) sont nuls. Pour un choix convenable des paramètres ($c = -b$), \mathcal{L}^2 , c'est-à-dire la seule expression (2) qui constitue un lagrangien quelque soit m , est nul identiquement ⁽⁵⁾. Il en résulte que, dans le cas général, \mathcal{L}^2 est égal à une divergence. Pour un choix convenable des paramètres, \mathcal{L}^3 et \mathcal{L}^4 sont réels. En effet, $\bar{A}_E = e^{i\alpha} A_E$, $\bar{A}_T = e^{i\alpha} A_T$; \mathcal{L}^3 et \mathcal{L}^4 sont donc réels si $\bar{a} = e^{i\alpha} a$, $\bar{b} = \varepsilon e^{i\alpha} c$, où $\varepsilon = -1$ pour \mathcal{L}^3 et $\varepsilon = +1$ pour \mathcal{L}^4 . Pour ces valeurs des paramètres a , b , c , $\bar{m} = -\varepsilon m$. Donc, d'après (7), si \mathcal{L}^3 ou \mathcal{L}^4 est réel, il constitue un lagrangien.

Remarque. — Le formalisme spinoriel incluant les parités est basé sur la connaissance de l'ensemble des spineurs du second rang dont les composantes sont invariantes par rapport au groupe de Lorentz général. Ces spineurs sont au nombre de huit. Dans cette Note, nous n'utilisons explicitement que quatre d'entre eux. Ce sont les quatre autres qui interviennent explicitement dans la théorie de la conjugaison de charge ⁽⁷⁾.

(*) Séance du 24 juillet 1959.

(1) Les indices latins sont tensoriels, les indices grecs spinoriels. En dehors de cette convention les notations sont celles de ⁽²⁾.

(2) J. WINOGRADZKI, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 387.

(3) Aux coefficients arbitraires près, $B_V = B\gamma^0$, $A_T = A_E\gamma^0$ et, si les matrices de Dirac sont hermitiennes, $A_E = \gamma^4$, $A_T = \gamma^1\gamma^2\gamma^3$.

(4) La notion de flectovariance, introduite dans (2), résulte des travaux d'É. Cartan. Cf. *Théorie des spineurs*, Hermann, Paris, 1938. Nous avons également discuté cette notion dans une introduction à la théorie des spineurs de Dirac (*Cahiers de Physique*, 12, 1958, p. 261, § 4 à 6).

(5) On le montre aisément en utilisant l'antisymétrie de la matrice B.

(6) Cf. par exemple W. PAULI, *Rev. Mod. Physics*, 13, 1941, p. 203.

(7) J. WINOGRADZKI, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1480.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Phénomènes de décharge dans les plasmas lorentziens. Étude de la distribution électronique dans le champ magnétique.* Note (*) de M. **PASCAL MARONI**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾, j'ai étudié divers cas d'intégration de l'équation aux dérivées partielles ⁽²⁾ à laquelle obéit la fonction de distribution électronique d'un plasma lorentzien. Je procède, dans la présente Note, à la discussion des divers cas intéressant les phénomènes de décharge. Pour les notations, le lecteur se reportera à ⁽¹⁾.

1^o *Cas élastique* : $v_x = v_i = 0$ pour $v < v_x$; quant à q , il se comporte approximativement comme une distribution de Dirac, de sorte qu'on peut écrire

$$(1) \quad \bar{v}_x + 2\bar{v}_i = \int_0^\infty 4\pi v^2 q \beta(v) dv = \int_0^\infty 4\pi \xi^2 q \beta(\xi) d\xi.$$

Multipliant (12) par $4\pi v^2$ et intégrant de 0 à v , il vient

$$(2) \quad -4\pi \left\{ \left(\frac{\tilde{\Gamma}^2}{6} \frac{v_1}{v_1^2 + \omega^2} + \frac{KT}{M} v^2 \right) \beta' + \frac{m}{M} v_1 v^3 \beta \right\} = - \int_0^v \frac{4\pi \xi^2}{3v_1} \frac{\bar{v}_i}{\partial} \beta(\xi) d\xi + \bar{v}_x + 2\bar{v}_i.$$

Le premier membre est appelé le gain

$$G = - \frac{4\pi}{3} v^3 v_1 \left\{ \left(\frac{\tilde{\Gamma}^2}{2v} \frac{1}{v_1^2 + \omega^2} + \frac{3KT}{M} \frac{1}{v} \right) \beta' + \frac{3m}{M} \beta \right\}.$$

On peut se ramener à une équation du premier ordre intégrable par ⁽³⁾, ⁽⁴⁾ quadratures en évaluant par approximation l'intégrale du second membre. On peut aussi transformer l'équation intégral-différentielle (2) en une équation purement intégrale

$$(3) \quad \beta(v) + \frac{\bar{v}_x + 2\bar{v}_i}{4\pi} \frac{v}{A_1(v)} = \int_0^v \frac{A_1'(\xi) - A_2(\xi) + (v - \xi)A_3(\xi)}{A_1(v)} \beta(\xi) d\xi,$$

où

$$A_1(v) = \frac{\tilde{\Gamma}^2}{6} v^2 \frac{v_1}{v_1^2 + \omega^2} + \frac{KT}{M} v^2, \quad A_2(v) = \frac{m}{M} v_1 v^3, \quad A_3(v) = \frac{v^4}{3v_1} \frac{\bar{v}_i}{\partial}.$$

L'étude de (3) sera faite dans une prochaine Note.

2^o *Cas inélastique* :

$$q = 0, \quad \frac{v_x + v_i}{v_1} = A_1 + A_2 v^2.$$

D'autre part, les termes de diffusion sont négligeables par rapport aux effets de choc. L'équation (12) de ⁽¹⁾ se réduit à

$$(4) \quad \frac{1}{v^2} \frac{d}{dv} \left\{ v^2 \left[\frac{\tilde{\Gamma}^2}{6} \frac{v_1}{v_1^2 + \omega^2} + \frac{KT}{M} \right] \beta' \right\} = v_1 (A_1 + A_2 v^2) \beta.$$

En posant $\varpi = 1/\varphi$, il vient

$$(5) \quad \varpi^4 \frac{d}{d\varpi} \left\{ \left(\frac{\tilde{\Gamma}^2}{6} \frac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega^2} + \frac{KT}{M} \right) \beta' \right\} = \nu_1 \left(A_1 + \frac{A_2}{\varpi^2} \right) \beta.$$

L'intégration se poursuit par des quadratures lorsqu'on néglige les termes ν_x et ν_i

$$\left(\frac{\tilde{\Gamma}^2}{6} \frac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega^2} + \frac{KT}{M} \right) \beta' = \mu_0,$$

c'est-à-dire

$$(6) \quad \beta = \int_0^{\varpi} \frac{\mu_0}{\frac{\tilde{\Gamma}^2}{6} \frac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega^2} + \frac{KT}{M}} d\tilde{z} + \mu_1.$$

Pour intégrer (5) on cherche β sous la forme (6) où μ_0 est la fonction inconnue; il vient

$$(7) \quad \varpi^4 \mu'_0 = \nu_1 \left(A_1 + \frac{A_2}{\varpi^2} \right) \left\{ \int_0^{\varpi} \frac{\mu_0(\tilde{z})}{\frac{\tilde{\Gamma}^2}{6} \frac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega^2} + \frac{KT}{M}} d\tilde{z} + \mu_1 \right\}.$$

Pour ϖ très petit, c'est-à-dire dans l'intervalle des hautes énergies, on pose

$$\int_0^{\varpi} \frac{\mu_0(\tilde{z})}{\frac{\tilde{\Gamma}^2}{6} \frac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega^2} + \frac{KT}{M}} d\tilde{z} = \mu_0(\varpi) \int_0^{\varpi} \frac{d\tilde{z}}{\frac{\tilde{\Gamma}^2}{6} \frac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega^2} + \frac{KT}{M}} = \mu_0(\varpi) I(\varpi).$$

L'équation (7) devient

$$(8) \quad \varpi^4 \mu'_0 - \nu_1 \left(A_1 + \frac{A_2}{\varpi^2} \right) I(\varpi) \mu_0 = \mu_1 \nu_1 \left(A_1 + \frac{A_2}{\varpi^2} \right),$$

d'où, pour μ_0 , la forme

$$(9) \quad \mu_0(\varpi) = e^{\Phi(\varpi)} \left\{ \mu_1 \int e^{-\Phi(\varpi)} \nu_1 \left(A_1 + \frac{A_2}{\varpi^2} \right) d\varpi + \mu_2 \right\},$$

avec

$$\Phi(\varpi) = \int \frac{1}{\varpi^4} \nu_1 \left(A_1 + \frac{A_2}{\varpi^2} \right) I(\varpi) d\varpi.$$

c. ν_1 et ω_n quelconques. — Un troisième cas de séparation est mis en évidence de la manière suivante : dans (1) de (1) posons

$$F_0^0 = n_0(x, y) \gamma(z, \varphi).$$

Il vient pour n_0 , $\Delta n_0 = \mu n_0$ et pour γ

$$(10) \quad \begin{aligned} \frac{1}{\varphi^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left\{ \left(\frac{\varphi^2}{6\nu_1} f(\nu_1) - \frac{KT}{M} \varphi^2 \right) \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} - \frac{m}{M} \varphi^3 \nu_1 \gamma \right\} \\ = \frac{\varphi^2}{3} \frac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega_H^2} \left\{ \left(1 + \frac{\omega_H^2}{\nu_1^2} \right) \frac{\partial^2 \gamma}{\partial z^2} + \mu \gamma \right\} - (\nu_x + \nu_i - q) \gamma. \end{aligned}$$

On pose alors

$$\gamma(z, v) = n_1(z) \beta(v).$$

Il vient pour n_1

$$(11) \quad \alpha_1 n_1'' + (\alpha_2 + \bar{\nu}_i) n_1 = 0,$$

où

$$\alpha_1 = \int_0^\infty 4\pi v^2 \frac{v^2}{3} \frac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega_H^2} \left(1 + \frac{\omega_H^2}{\nu_1^2}\right) \beta(v) dv,$$

$$\alpha_2 = \mu \int_0^\infty 4\pi v^2 \frac{v^2}{3} \frac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega_H^2} \beta(v) dv$$

et pour β

$$(12) \quad \frac{1}{v^2} \frac{d}{dv} \left\{ \left(\frac{v^2}{6\nu_1} f(\nu_1) - \frac{KT}{M} v^2 \right) \beta' - \frac{m}{M} \nu_1 v^3 \beta \right\}$$

$$= \frac{v^2}{3} \frac{\nu_1}{\nu_1^2 + \omega_H^2} \left\{ \mu - \frac{\bar{\nu}_i + \alpha_2}{\alpha_1} \left(1 + \frac{\omega_H^2}{\nu_1^2} \right) \right\} \beta - (\nu_x + \nu_i - q) \beta$$

Lorsqu'on peut choisir $\mu = 0$, un cas simple intégrable par quadrature est celui où

$$\nu_x + \nu_i - q \equiv 0.$$

On a alors

$$\left(\frac{v^2}{6\nu_1} f(\nu_1) - \frac{KT}{M} v^2 \right) \beta' - \frac{m}{M} \nu_1 v^3 \beta = c_1,$$

d'où

$$(13) \quad \beta = e^{\Phi(v)} \left\{ c_1 \int e^{-\Phi(v)} dv + c_2 \right\},$$

avec

$$\Phi(v) = \int \frac{\frac{m}{M} \nu_1 v}{\frac{f(\nu_1)}{6\nu_1} - \frac{KT}{M}} dv.$$

(*) Séance du 24 août 1959.

(1) P. MARONI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 881.

(2) R. JANCEL et T. KAHAN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2894.

(3) W. P. ALLIS, *Handbuch der Physik* (Springer), 21, 1956, p. 383.

(4) S. C. BROWN, *Handbuch der Physik* (Springer), 22, 1956, p. 531.

(Institut Henri Poincaré.)

ÉLECTRONIQUE. — *Contribution à l'étude du basculement d'un noyau ferromagnétique soumis à l'action d'une source parfaite de courant.*
Note (*) de MM. CHRISTIAN DURANTE et JEAN LAILHEUGUE, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs étudient à partir des équations de Maxwell le comportement d'un noyau ferromagnétique lorsque l'enroulement d'excitation est alimenté par une source de courant supposée parfaite.

Les équations de Maxwell conduisent, dans le cas général ⁽¹⁾, aux relations

$$(1) \quad e_1(t) = 4B_s N_1 h \frac{dx_s}{dt},$$

où $e_1(t)$ représente la tension aux bornes de l'enroulement primaire (fig. 1), B_s l'induction de saturation du noyau, h la hauteur de ce même noyau et x_s l'abscisse de l'onde de propagation par rapport à la surface du noyau,

$$(2) \quad H(0, t) - H_c = \frac{\sigma}{8B_s h^2} (\Phi + \Phi_s) \frac{d(\Phi + \Phi_s)}{dt},$$

où σ est la conductivité du matériau. Cette équation représente le cycle d'hystérésis dynamique du matériau.

Quand on applique un courant constant I_0 à l'entrée du circuit, on a

$$(3) \quad I_0 - i_f - i'_2 = I_c,$$

où i_f et i'_2 représentent respectivement le courant global correspondant aux courants de Foucault qui prennent naissance dans la masse du noyau et le courant secondaire ramené au primaire.

En utilisant les formules générales déjà citées dans le cas particulier étudié, on aboutit pour le temps de basculement à l'expression

$$(4) \quad t_b = \frac{l\sigma B_s d^2}{4[N_1 E_0 - lH_c]} + \frac{2B_s h d N_2^2}{[N_1 I_0 - lH_c]R}$$

qui montre que le produit du temps de basculement du noyau par le champ magnétique appliqué est constant.

Les courbes $t_b(N_1)$ ou $t_b(I_0)$ sont donc des hyperboles équilatères. En particulier, la courbe $t_b(N_1)$ nous montre que si l'on utilise un nombre de spires N_1 relativement grand, le temps de basculement varie peu avec la charge, surtout lorsque R conserve une valeur élevée (fig. 2).

La tension $e_1(t)$ aux bornes de l'enroulement primaire s'écrit

$$e_1(t) = R \frac{N_1^2}{N_2^2} [I_0 - I_c] \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{l^2 R^2 \sigma}{4B_s N_2^4 h^2} [H_0 - H_c] t}}$$

et l'allure de sa variation est représentée sur la figure 3.

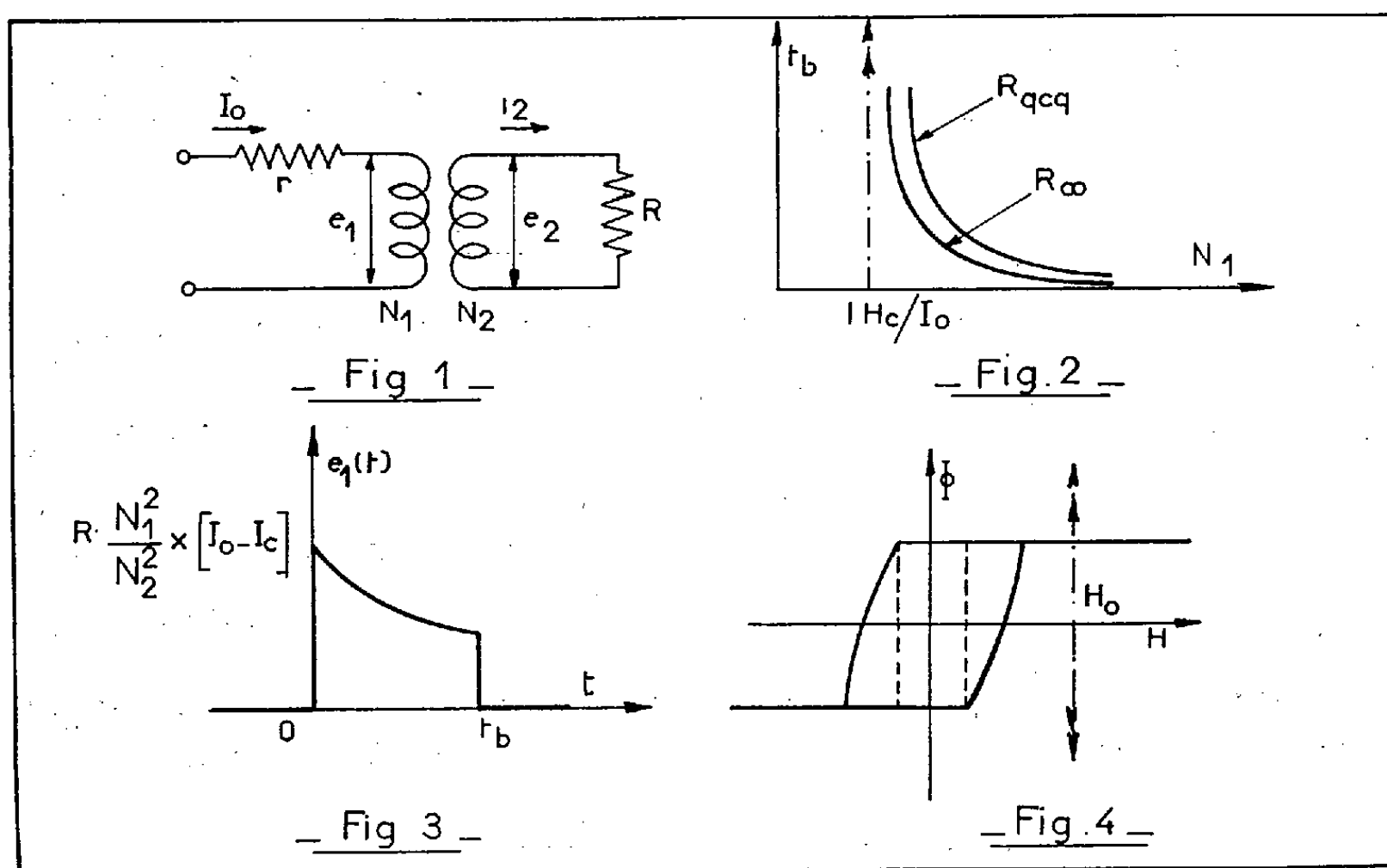
Enfin, le cycle d'hystérésis dynamique est représenté par la relation

$$H(0, t) - H_c = \frac{l\sigma R [H_0 - H_c]}{8B_s h^2 N_2^2} \frac{(\Phi + \Phi_s)}{1 + \frac{l\sigma R}{8B_s h^2 N_2^2} (\Phi + \Phi_s)}$$

qui montre que la partie inclinée du cycle d'hystérésis dynamique est une portion d'hyperbole équilatère (fig. 4).

Les équations de Maxwell permettent ainsi de prévoir assez simplement le comportement d'un noyau ferromagnétique soumis à l'action d'un courant constant.

En particulier, on peut étudier un cas limite du précédent : celui d'un noyau magnétique non chargé. On constate alors que la tension primaire, à l'instant initial, devient infinie, ce qui tend à montrer que l'impédance d'un noyau est infinie à l'instant initial si ce noyau bascule sous l'action d'un courant constant (ce qui n'est pas le cas quand il bascule sous l'action d'une tension constante).



Les résultats expérimentaux prouvent qu'il n'en est rien. Mais, cette différence entre la théorie et l'expérience peut s'expliquer aisément. En effet, dans la théorie, nous n'avons tenu aucun compte de la tension appliquée initialement au noyau alors que normalement [c'est le cas pour une tension constante ⁽²⁾] elle doit intervenir puisque c'est une énergie (et non simplement un courant) qu'il faut fournir à un noyau ferromagnétique pour le faire basculer. Nous pouvons donc en conclure que tous les cas pratiques de basculement d'un noyau ferromagnétique peuvent être étudiés à partir des résultats obtenus lorsque ce noyau bascule sous l'action d'une source d'énergie (en tenant compte de son impédance interne et de la tension maximum qu'elle est capable de fournir).

(*) Séance du 10 août 1959.

(1) C. DURANTE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3412.

(2) C. DURANTE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3412.

LUMINESCENCE. — *Thermoluminescence de l'oxyde de germanium vitreux contenant l'impureté aluminium.* Note de MM. VITTORIO CARINO CANINA et SABATINO COHEN, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'addition d'alumine (teneurs entre 0 et 5 %) à l'oxyde de germanium vitreux produit un phénomène de thermoluminescence, ayant lieu après excitation ultraviolette, caractérisé par : la position du pic comprise entre 50 et 70°C; la hauteur du pic qui va en croissant avec la teneur en alumine introduite dans le verre GeO_2 .

Les résultats exposés dans cette Note ont été obtenus sur de l'oxyde de germanium vitreux, tel qu'on le prépare par refroidissement relativement rapide de l'oxyde fondu. Nous avons utilisé pour nos essais un oxyde de germanium de haute pureté ⁽¹⁾; la fusion est effectuée à 1 500°C dans un creuset de platine au moyen d'un four électrique en atmosphère libre.

Le verre GeO_2 , ainsi obtenu, présente une faible thermoluminescence après irradiation ultraviolette (courbe 1 de la figure 1); nous avons constaté que des additions d'alumine à l'oxyde de germanium augmentent la hauteur du pic d'émission : celle-ci va en croissant avec le pourcentage de Al_2O_3 qu'on introduit dans le verre GeO_2 : dans nos expériences, nous nous sommes limités aux verres $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans la gamme allant des traces jusqu'à 5 % de Al_2O_3 . L'alumine utilisée est une alumine assez pure, obtenue par calcination d'alun et titrant au total 300.10^{-6} en impuretés. Les échantillons obtenus sont toujours parfaitement limpides et sont généralement utilisés pour les expériences sous forme de poudre (ou parfois de lamelles minces).

Les irradiations sont faites à la température ambiante au moyen d'une lampe à vapeur de mercure basse pression pendant 1 h; ce temps est suffisant pour atteindre la saturation de l'excitation.

L'appareil pour l'étude de la thermoluminescence comporte :

1° un élément chauffant (dans une petite cavité duquel est placé l'échantillon) alimenté de façon à obtenir une montée linéaire de la température : celle-ci est mesurée par un thermocouple dont la soudure est placée à 1 mm environ du logement contenant la poudre;

2° un système optique en quartz formant l'image de l'échantillon sur la photocathode d'un tube photomultiplicateur;

3° un tube photomultiplicateur sensible à l'ultraviolet et au visible; le signal à haute impédance, qui apparaît aux bornes de la résistance de charge, attaque un amplificateur de gain inférieur à l'unité et de grande impédance d'entrée;

4° un galvanomètre, placé à la sortie de l'amplificateur, dont les déviations sont enregistrées par un suiveur de spot.

Dans la figure 1, qui représente les résultats pour des échantillons d'oxyde de germanium (le poids de matière utilisée dans chaque expérience est de 8 mg), nous donnons les courbes représentant le signal fourni par le photomultiplicateur en fonction de la température de l'échantillon. On constate que, pour des échantillons d'oxyde de germanium vitreux, il existe, dans chaque cas, un pic d'émission entre 50 et 70°C. La hauteur du pic et la teneur en aluminium vont en croissant ensemble. On observe aussi un déplacement continu de la position du maximum de 50 à 70°C quand la teneur en Al_2O_3 va en croissant jusqu'à 5 %.

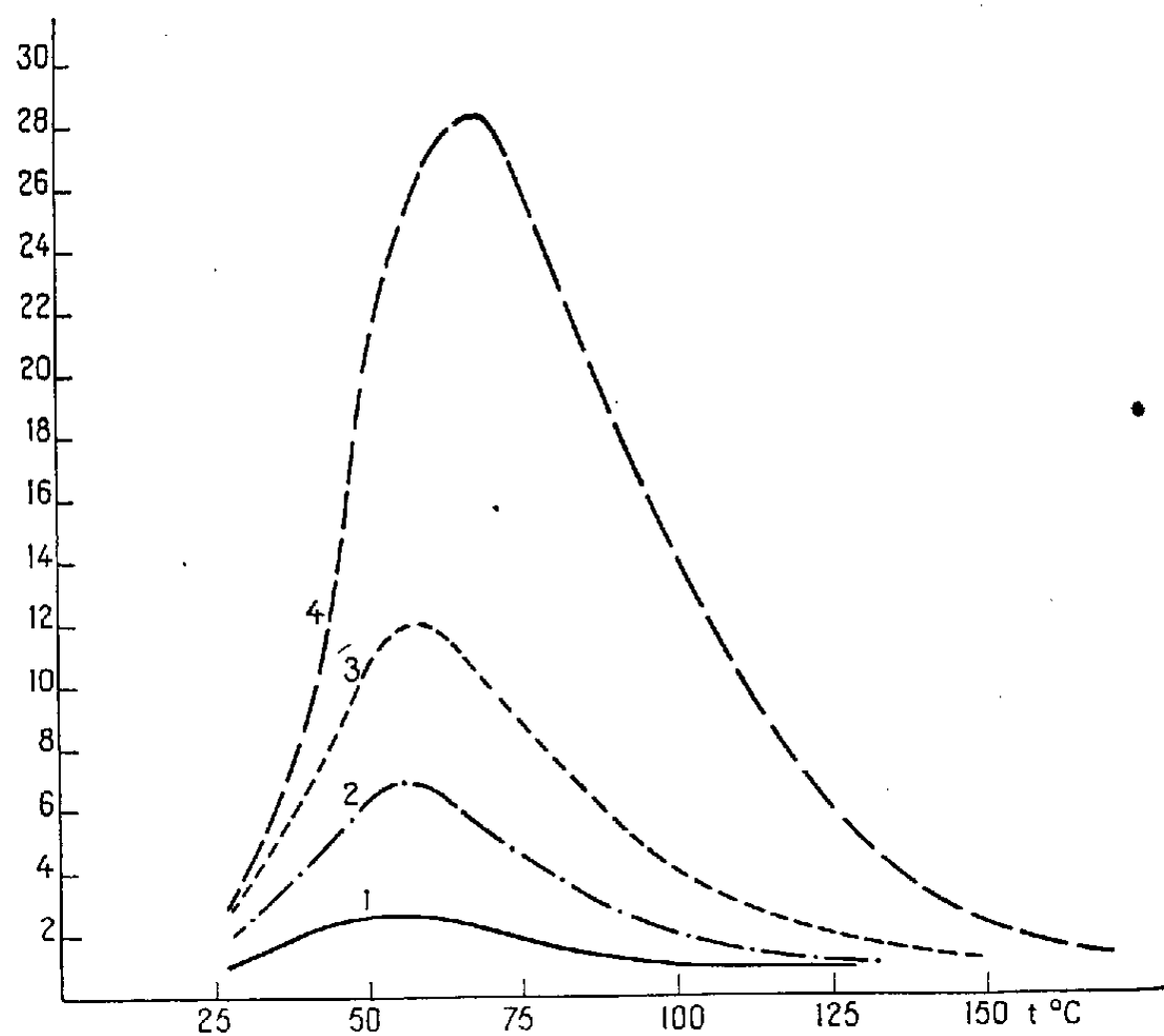


Fig. 1. — Courbes de thermoluminescence de verres GeO_2 « pur » et contenant l'impureté Al.

Vitesse de chauffe, 0,3°C/s.

Ordonnées : tension à la sortie de l'ampli; unités arbitraires.

Abscisses : températures (°C).

1, GeO_2 « pur »; 2, $\text{GeO}_2 + 5 \text{‰} \text{Al}_2\text{O}_3$;
3, $\text{GeO}_2 + 1 \text{‰} \text{Al}_2\text{O}_3$; 4, $\text{GeO}_2 + 5 \text{‰} \text{Al}_2\text{O}_3$.

Ces résultats nous ont fait soupçonner la pureté de l'oxyde de germanium dit pur et, effectivement, les analyses spectrographiques ont montré que celui-ci contenait, entre autres, de l'aluminium à raison de $10 \cdot 10^{-6}$ environ. Cette thermoluminescence semble donc bien reliée à la présence de l'impureté Al dans le verre GeO_2 .

Les résultats obtenus nous indiquent, en introduisant la formule de Urbach qui donne une valeur approximative de la profondeur des pièges [$E \text{ (eV)} = T \text{ (°K)} / 500$, où T est la température (en °K) pour laquelle a lieu le maximum], l'existence, dans les verres $\text{GeO}_2 (\text{Al}_2\text{O}_3)$ de pièges de profondeur 0,6-0,7 eV.

Quand les échantillons sont soumis à des traitements thermiques qui en provoquent la cristallisation (dévitrification), la thermoluminescence diminue fortement ou même disparaît si les teneurs en Al sont faibles. Un traitement réducteur atténue aussi fortement la thermoluminescence.

Nous savons que l'impureté Al agit sur la bande absorbante à 2 450 Å de GeO_2 vitreux ⁽²⁾ (fig. 2) due, comme on sait, à un défaut d'oxygène ⁽³⁾,

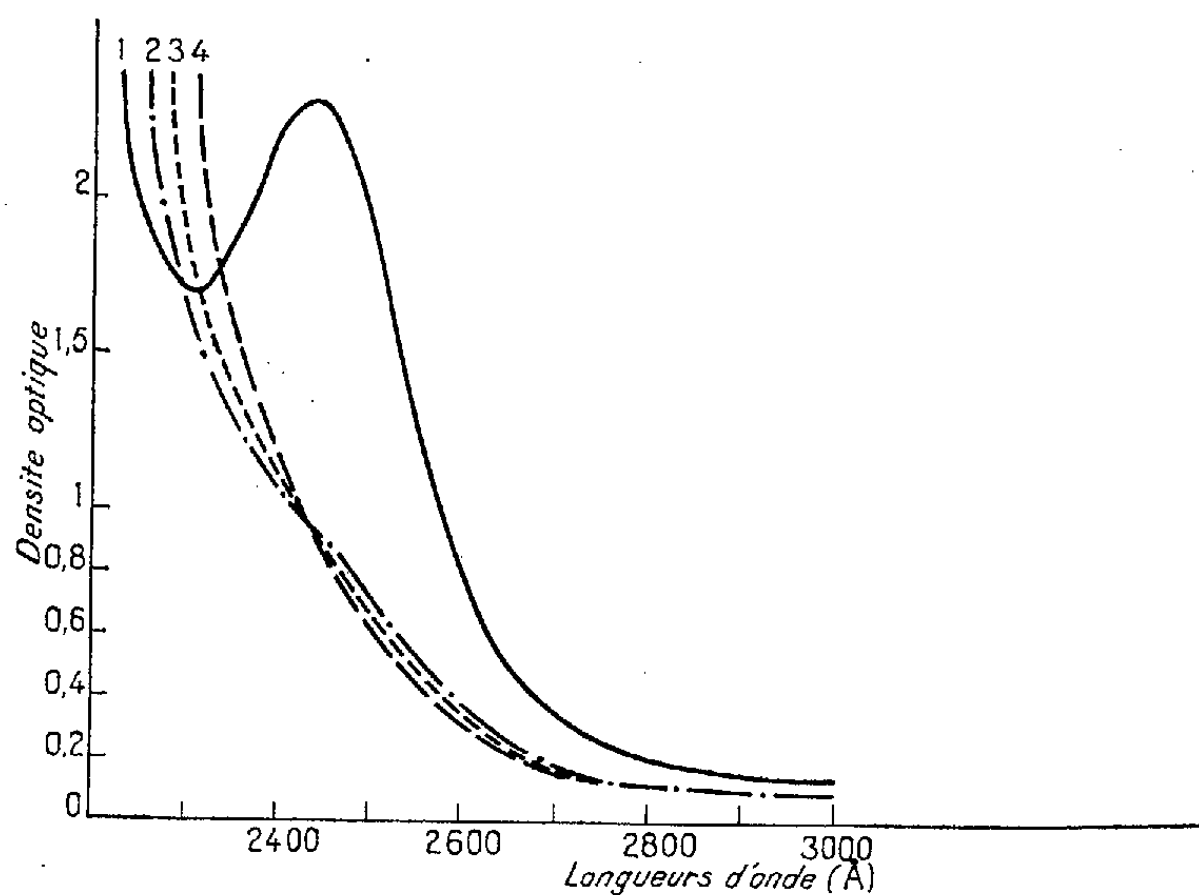


Fig. 2. — Courbes d'absorption optique de verres GeO_2 « pur » et contenant l'impureté Al.

Température de fusion : 1470°C.

Épaisseur des échantillons : 90 μ .

1, GeO_2 « pur »; 2, $\text{GeO}_2 + 5 \text{ } \frac{\circ}{\circ\circ} \text{Al}_2\text{O}_3$;
3, $\text{GeO}_2 + 1 \text{ } \frac{\circ}{\circ} \text{Al}_2\text{O}_3$; 4, $\text{GeO}_2 + 5 \text{ } \frac{\circ}{\circ} \text{Al}_2\text{O}_3$.

⁽³⁾, ⁽⁴⁾; le mécanisme d'action de l'impureté Al semble consister, dans l'ensemble, en une action de contrôle de l'état de valence du germanium dans l'oxyde de cet élément ⁽²⁾; les phénomènes de thermoluminescence observés, dont l'interprétation nous semble prématurée, nous fournissent un renseignement complémentaire qui devrait nous permettre de mieux comprendre le mécanisme détaillé de l'action de l'impureté Al dans le verre GeO_2 .

⁽¹⁾ Oxyde de germanium pour emploi électronique de la firme « La Vieille Montagne ».

⁽²⁾ V. GARINO CANINA, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 643 ou *Actes du Symposium sur la fusion du verre* (U. S. C. V.), Bruxelles, octobre 1958.

⁽³⁾ A. J. COHEN et H. L. SMITH, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, n° 4, 1958, p. 301-306.

⁽⁴⁾ V. GARINO CANINA, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1488.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation et les propriétés d'un polyester linéaire obtenu par polycondensation de l'éthylène-glycol et du dichlorure d'éthylphosphoryle.* Note (*) de MM. **JEAN-PIERRE VIVES**, **JACQUES NAVECH** et **JEAN PETIT**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La polycondensation du dichlorure d'éthylphosphoryle avec l'éthylène-glycol conduit à la formation d'un polyélectrolyte linéaire de masse moléculaire moyenne voisine de 8 000.

Dans le cadre des recherches que nous avons entreprises sur la polycondensation d'un dichlorure d'aryl ou d'alcoylphosphate avec les composés bifonctionnels, nous avons étudié l'action du dichlorure d'éthylphosphoryle sur l'éthylène-glycol.

Préparation du polymère. — Cette préparation ne donne lieu à aucune difficulté particulière. Il faut cependant tenir compte de l'exothermicité de la réaction et du dégagement important d'acide chlorhydrique gazeux. Il convient donc d'opérer à basse température, d'agiter vigoureusement sous un vide assez poussé.

163 g (1 mole) de dichlorure d'éthylphosphoryle et 62 g (1 mole) d'éthylène-glycol parfaitement anhydres, refroidis à -20° , sont successivement introduits dans un ballon tricol muni d'un dispositif d'agitation sous vide, d'un barboteur à potasse pour recueillir l'acide chlorhydrique et d'un piège à air liquide. Le mélange fortement agité, sous une légère dépression, est maintenu à la température la plus basse possible qui conditionne le départ de la réaction. Dès que le mélange réactionnel s'épaissit, la pression est abaissée à 8-10 mm de mercure. Après plusieurs heures, la condensation est terminée en portant progressivement la température du milieu réactionnel à 120° , sous un vide de 2 à 3 mm de mercure.

La substance obtenue, sous forme d'une masse transparente, très visqueuse et collante ne contient plus de chlore ionisable. La quantité d'acide chlorhydrique recueilli dans la solution de potasse est égale à la moitié de celle attendue.

Dans le piège à air liquide, s'est condensée une quantité importante de dérivé chloré, très volatil à la température ambiante, vraisemblablement constitué par du chlorure d'éthyle.

Le polymère est soluble dans l'eau et le méthanol, insoluble dans l'éther, le benzène, l'acétone et les solvants chlorés. Ces solubilités permettent un fractionnement du polymère. Celui-ci est dissous dans l'eau ou le méthanol et reprecipité par l'acétone ou l'éther.

Analyse élémentaire : C %, 25,87; H %, 5,28; P %, 22,2.

Le pourcentage de chlore décroît au cours des fractionnements successifs. Il est de 1,6 % pour le polymère non fractionné.

Mesure d'acidité. — Les solutions aqueuses de ces polymères ont fait l'objet de dosages potentiométriques d'acidité.

Nous nous sommes tout d'abord assurés que la dissolution de ces polymères n'était pas accompagnée d'hydrolyse. L'examen des courbes de neutralisation fait apparaître deux acidités, de valeurs très différentes et correspondant chacune à un pK , assez voisin de celui des deux premières acidités de l'acide phosphorique.

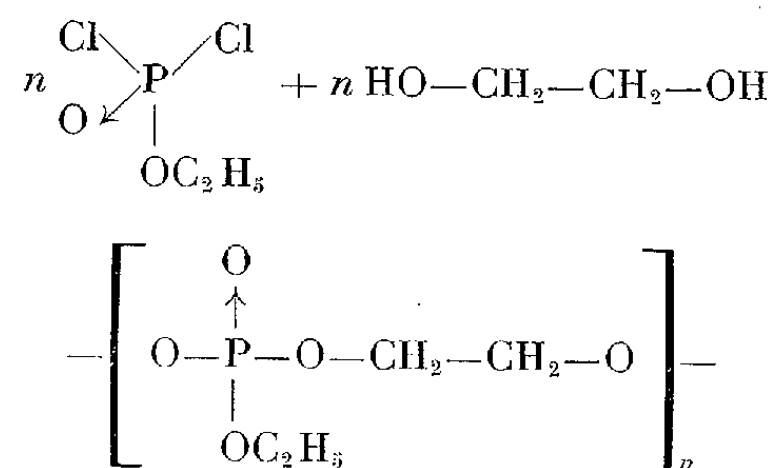
Alors que l'indice d'acide calculé d'après la première acidité est indépendant du fractionnement, celui correspondant à la seconde acidité diminue au cours des opérations successives. Ceci ne peut s'interpréter qu'en attribuant la deuxième acidité à une fonction acide phosphorique terminale, tandis que les groupements phosphoriques engagés dans l'enchaînement macromoléculaire seraient responsables de la première acidité.

Le rapport atomique P/OH qui a pu être calculé d'après la valeur de la première acidité est égal à 2.

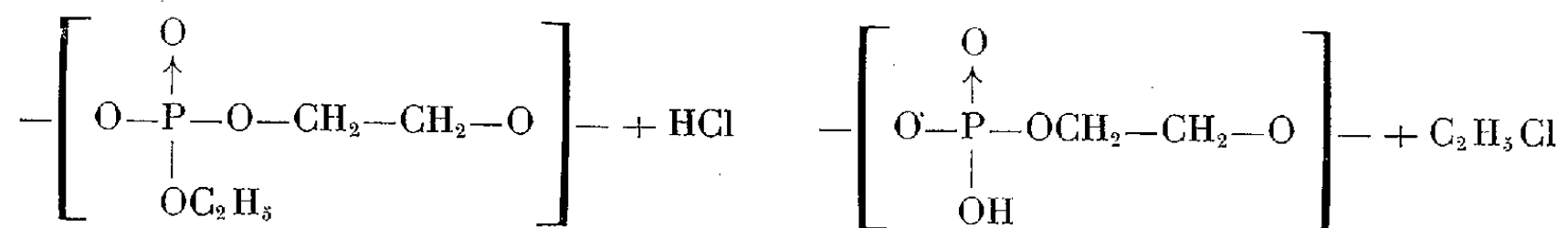
Il y a donc une fonction acide phosphorique pour deux atomes de phosphore. Ceci s'explique par le fait que la moitié de l'acide chlorhydrique formé clive la liaison ester phosphorique $P-OC_2H_5$ pour donner une fonction acide phosphorique et du chlorure d'éthyle.

Il est donc facile d'interpréter le schéma de la réaction :

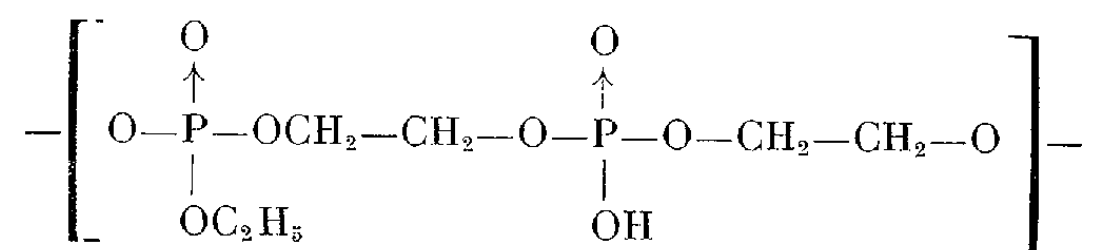
— dans un premier temps :



— dans un deuxième temps, l'apparition des groupements hydroxyles provient de la réaction :



conduisant ainsi à un composé topochimique ayant pour motif moyen



Les résultats analytiques confirment cette interprétation :

% motif calculé : P, 22,10; C, 26,08; H, 5,07;

% expérimental : P, 22,2; C, 25,87; H, 5,02.

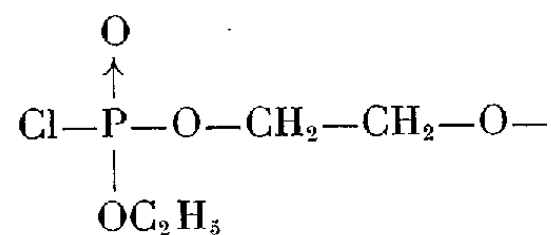
Détermination de la masse moléculaire. — Les masses moléculaires moyennes ont été déterminées par dosage des groupements terminaux Cl et OH acides, pour chaque fractionnement.

La différence de valeurs des deux acidités indiquée sur les courbes de neutralisation permet de déterminer en pourcentage d'hydroxyles terminaux et partant de calculer la masse moléculaire moyenne.

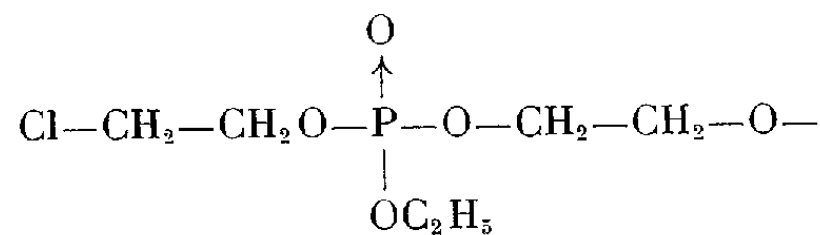
	Cl %.	OH %.	Masse moléculaire calculée d'après	
			Cl.	OH.
1 ^{er} fractionnement.....	0,9	0,45	4 000	3 700
2 ^e »	0,48	0,2	8 000	8 200

Le fait que le dosage du chlore n'a pu se faire qu'après destruction de la substance appelle des réserves.

En effet, il est possible d'envisager deux structures : dans la première, le chlore serait lié directement au phosphore et serait effectivement un groupement terminal au sens habituel du terme



Dans la deuxième, le chlore pourrait être lié à un atome de carbone par suite de réactions secondaires :



(*) Séance du 3 août 1959.

(Laboratoire de Chimie Macromoléculaire du C. N. R. S.,
Bellevue, Seine-et-Oise,
Laboratoire de Chimie Agrégation, Faculté des Sciences, Toulouse.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'évolution de l'azote total et protéique dans les ensilages d'aliments du bétail.* Note de Mlle AMÉDÉE ROUSSET, présentée par M. Roger Heim.

Si l'ensilage des fourrages verts destinés au bétail fournit un aliment d'une plus haute valeur nutritive que le foin, cette méthode de conservation n'aboutit pas toujours à un bon résultat. Nous avons cherché, dans des ensilages faits sans adjonction et avec addition d'acide chlorhydrique ou d'acide formique, quelle était, en fonction du temps de conservation, l'évolution des matières azotées : azote total, azote soluble défini par la méthode de Voit, azote protéique, et quels étaient les facteurs intervenant sur cette évolution.

Les matériaux ensilés sont de nature très variée : cossettes épuisées de betteraves sucrières, pommes de terre cuites, produits « naturels » riches en sucres réducteurs (cossettes de betteraves sucrières, de betteraves fourragères, de pommes de terre crues), fourrages verts à prédominance de Graminées, Légumineuses (trèfle et luzerne).

L'échantillonnage fait apparaître de telles variations dans la teneur en azote total d'un même matériel que nos résultats ne permettent pas de mettre en évidence une perte des substances azotées totales. Cependant, avec les cossettes de betteraves sucrières, matériel qui s'est révélé le plus homogène, nous observons une perte moyenne des matières azotées de 5 % alors que la perte totale en matières sèches varie de 40 à 60 %; les substances nutritives perdues sont avant tout les glucides.

Mais si l'azote total se maintient, les deux fractions, azote soluble et azote protéique, définies par la méthode de Voit évoluent généralement en fonction du temps de conservation. Comme Virtanen ⁽¹⁾, nous montrons que les molécules protéiques des fourrages verts sont dégradées dès les premières heures après la mise en silo. Cette dégradation qui aboutit à une solubilisation des protéines atteint son maximum au bout de 20 à 30 jours, quel que soit le mode d'ensilage. Mais l'addition d'un acide au moment de la mise en silo abaisse le degré de solubilisation. Cependant, nous ne constatons pas, comme Virtanen, un rôle aussi actif de l'acide chlorydrique sur le freinage de l'attaque de la molécule protéique bien que nous ayons fait des additions d'acide environ doubles de celles proposées par cet auteur.

		N soluble % N total		
		à pH		
		initial.	3,7-3,9.	4-4,2. 4,5.
Virtanen	26	28	44	60
Résultats personnels	21	55	56	96

Dans une série expérimentale, nous avons ajouté l'acide chlorydrique en quantité encore deux fois plus grande; la solubilisation des protéines est ralentie en fonction du temps; mais après 4 mois de conservation, elle devient équivalente à ce qu'elle est dans la série ensilée normalement.

Si l'acide chlorydrique est un agent plus actif que H COOH pour freiner le protéolyse dans l'ensilage des Graminées, par rapport aux Légumineuses, les deux acides ont des actions superposables.

Matériel.	Mode d'ensilage.	N total en g % matières sèches.	N soluble % N total initial.	N soluble % N total après ensilage		Coefficient de protéolyse	
				moy.	max.	moy.	max.
Feuilles de trèfle..	ordinaire	-	-	66	69	4,70	4,91
	HCl	4,47-5,04	13,4-15,2 (moy. 14)	54	61	3,83	4,36
	HCOOH	-	-	57	62	4,05	4,42
Luzerne.....	HCl	3,00-3,97	26,5-28,4 (moy. 27,2)	84	87	3,08	3,20
	HCOOH	-	-	83	91	3,06	3,35
Herbes de prairie n° 5.....	ordinaire	-	-	91	95	6,06	6,33
	HCl	2,45-3,45	13,2-16,5 (moy. 15)	66	79	4,40	5,26
	HCOOH	-	-	75	87	5	5,80
Ray-grass.....	ordinaire	-	-	84	87	5,35	5,52
	HCl	2,39-2,75	14,9-16,6 (moy. 15,7)	48	54	3,06	3,46
	HCOOH	-	-	65	66	4,10	4,20
Herbes de prairie n° 7.....	ordinaire	-	-	91	97	4,40	4,73
	HCl	1,26-1,83	19,2-21,8 (moy. 20,7)	56	61	2,70	2,95
	HCOOH	-	-	67	79	3,20	3,80
Pommes de terre crues.....	ordinaire	1,43-1,85	64,8-74,1 (moy. 74)	78	84	1,07	1,13
	HCl	1,30-1,82	41,1-51,6 (moy. 47,9)	64	72	1,16	1,50
	HCOOH	-	-	74	83	1,54	1,73
Betteraves sucrières.....	ordinaire	-	-	-	56,6	-	-
	HCl	0,87-0,96	51,6-56,8 (moy. 53,5)	-	55,2	-	-
	HCOOH	-	-	62,3	68,4	1,16	1,28

Quel que soit le mode d'ensilage, la nature du substrat intervient sur l'intensité de la protéolyse que nous avons définie par le coefficient de protéolyse : azote soluble % azote total en fin d'ensilage/azote soluble % azote total du matériel frais. Les matériaux renfermant des sucres réducteurs en quantité dosable par la méthode de Bertrand conservent intacts leurs substances protéiques ou subissent une très légère attaque. Pour des produits analogues, l'intensité de la dégradation protéique croît si la teneur

en azote total augmente; mais, à teneurs équivalentes en azote total, les Légumineuses conservent mieux leurs chaînes protéiques que les Graminées. Cependant la proportion d'azote soluble par rapport à l'azote total présente initialement est le facteur essentiel intervenant sur l'intensité de la protéolyse; plus le pourcentage d'azote soluble est faible dans le matériel à ensiler, plus la dégradation des protéines est active; il y a tendance à une libération maximum des chaînes peptidiques et des acides aminés. Le tableau suivant illustre ces observations.

La dégradation de la molécule protéique en fractions solubles ne diminue pas la valeur alimentaire du matériel s'il ne se forme pas d'ammoniaque ou s'il s'en forme peu parmi les produits libérés.

(¹) A. I. VIRTANEN, *Le Lait*, 13, 1933, p. 315 et 474; *C. R. Lab. Carlsberg*, 22, 1938, p. 528.

(*Institut de Chimie biologique, Strasbourg.*)

CYTOLOGIE. — *Culture in vitro de cellules séparées de tissus d'Insectes.*

Note de MM. **KEIO AIZAWA** et **CONSTANTIN VAGO**, transmise par M. Clément Bressou.

La culture *in vitro* des tissus d'Insectes sous forme de cellules dispersées en couches monocellulaires a été obtenue en dissociant les tissus par action de l'hyaluronidase ainsi que dans une certaine mesure, par celle d'autres enzymes en dilutions particulièrement fortes.

En virologie médicale, de grandes possibilités d'études sont offertes par la culture de cellules séparées, dispersées d'une façon homogène sur une surface relativement grande. L'importance de telles cultures est également évidente en pathologie des Invertébrés mais jusqu'à présent les cultures de tissus proviennent uniquement d'explants.

C'est pour cela que nous avons recherché à dissocier les tissus d'Insectes en unités cellulaires susceptibles de se développer *in vitro*. Certaines substances dissociant les cellules de Vertébrés, telles que la trypsine, l'hyaluronidase, l'acide éthylène diamine tétracétique (versine) ou certains phosphates ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁶⁾ ont paru intéressantes. Toutefois, l'effet des enzymes sur les tissus d'animaux inférieurs a été rarement signalé et n'a pas eu de suites dans la voie de la culture de tissus ⁽⁵⁾.

Nous avons réalisé des essais nombreux et répétés avec différentes enzymes et produits en faisant varier les concentrations et les temps de contact.

La matériel utilisé s'est limité à quatre espèces de Lépidoptères : *Bombyx mori*, *Thaumetopoea pityocampa*, *Pieris brassicae* et *Galleria mellonella*. Les tissus soumis à la dissociation étaient l'épiderme, l'intestin et surtout les gonades femelles des larves et les tubes ovariens des nymphes. Des segments et des larves entières ont également été employés.

La dissociation des cellules a été réalisée par plusieurs méthodes :

L'une d'entre elles consiste en des opérations purement mécaniques. Les organes ont été lavés et découpés en fragments fins, soit dans une solution physiologique, soit dans un milieu de culture ⁽¹⁾ et agités pendant 5 mn. Le surnageant de sédimentation, non passé ou passé sur filtre de nylon ou de verre de 150 μ , a été centrifugé plusieurs fois à 800 t/mn pendant 2 mn et remis en suspension dans quelques gouttes de milieu afin d'obtenir la concentration désirée pour la mise en culture immédiate.

Dans la méthode à base de trypsine nous avons agité les fragments d'organes dans la solution physiologique ⁽⁸⁾ avec pH légèrement augmenté et additionnée de 0,005 à 0,25 % de trypsine, puis nous avons laissé sédimenter et lavé les cellules dans le milieu complet par centrifugations différencielles.

Par contre, dans le cas du versène, le produit a été incorporé directement à raison de 0,025 à 0,2 mg/ml dans un milieu complet additionné de

sérum. L'agitation pendant 5 à 10 mn des fragments d'organes dans ce milieu a été suivie par des centrifugations comparables à celles des autres cas, assurant également le remplacement du milieu digestif par le milieu de culture définitif.

Un principe semblable a été appliqué pour l'hyaluronidase incorporé à raison de 1 à 25 TRU/ml de milieu complet ⁽⁹⁾.

Enfin, l'extrait d'*Helix aspersa* préparé selon la technique de Martignoni a été ajouté au milieu sans sérum à raison de 12,5 à 25 %. Après 5 à 10 mn d'agitation les cellules ont été séparées par centrifugations, suivies de l'introduction de milieu complet.

Nous avons réalisé aussi les combinaisons hyaluronidase-versène, hyaluronidase-trypsine.

La qualité de dissociation des cellules a été appréciée par l'examen au contraste de phase et par coloration au Pappenheim.

Les doses de trypsine, de versène et d'hyaluronidase employées en cultures de tissus de Vertébrés se sont révélées destructives vis-à-vis des tissus épidermiques ou ovariens des Lépidoptères examinés. Celles n'amenant pas de lésions sont bien plus faibles : 0,005 à 0,01 % pour la trypsine, 0,05 à 0,1 % pour le versène et 1 à 3 TRU pour l'hyaluronidase. A ces concentrations les cellules ne sont pas du tout lésées ou très peu. Leurs réactions tinctoriales sont normales. Quant à l'agitation mécanique seule, elle donne à côté de cellules séparées également des groupements de cellules. Le rendement en cellules séparées est le meilleur après l'emploi de l'hyaluronidase.

La mise en culture en goutte pendante ou en surface sous faible couche de milieu a été réalisée seulement pour les tissus ovariens de *B. mori* à partir du deuxième culot de centrifugation dans le milieu à base d'hydrolysate de lactalbumine ⁽⁸⁾.

La dissociation mécanique a été suivie 2 h après la mise en culture de la transformation d'un certain nombre de cellules en fibroblastes. Avec l'extrait d'escargots, les signes de cultures sont irréguliers.

La formation de fibroblastes est particulièrement nette et abondante après traitement avec l'hyaluronidase. Ceux-ci émettent des pseudopodes et se déplacent. Leur nombre augmente avec signes de multiplication jusqu'au 4^e-5^e jour. La culture devient stagnante après un délai plus ou moins long, comparable à celui observé dans les cultures provenant des explants.

D'une façon générale le cycle de culture est plus précoce chez les cellules séparées que chez les explants.

A côté des fibroblastes il y a toujours un certain nombre de cellules restant rondes sans présenter toutefois la moindre altération. Cette diversité provient certainement de la structure hétérogène des tissus digérés.

Ces résultats montrent qu'il est désormais possible de cultiver certains tissus d'Insectes sous la forme de cellules dispersées en couches mono-

cellulaires. Ils permettent d'envisager, notamment, diverses études virologiques que nous relaterons ailleurs. Ces observations soulignent aussi que pour la culture de cellules séparées d'Insectes on retrouve les difficultés déjà connues pour la culture d'explants. Elles incitent à approfondir les études sur les facteurs de croissance cellulaire des Invertébrés susceptibles d'améliorer la multiplication cellulaire.

- (¹) K. AIZAWA et C. VAGO, *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 455.
- (²) G. A. ANDERSON, *Science*, 117, 1953, p. 627.
- (³) R. DULBECCO et M. VOGT, *J. Exp. med.*, 99, 1954, p. 167.
- (⁴) I. S. LONGMUIR et W. REES, *Nature*, 177, 1956, p. 997.
- (⁵) M. E. MARTIGNONI, E. M. SITGER et R. P. WAGNER, *Science*, 128, 1958, p. 360.
- (⁶) W. SCHERER, J. SYVERTON et G. GEY, *J. Exp. med.*, 97, 1953, p. 695.
- (⁷) C. VAGO, *Entomophaga*, 4, 1959, p. 23.
- (⁸) C. VAGO et S. CHASTANG, *Experientia*, 14, 1958, p. 426.
- (⁹) Le Docteur Bocquet de l'Institut Pasteur a mis à notre disposition l'hyaluronidase.

(I. N. R. A., Laboratoire de Cytopathologie, Alès.)

PHYSIOLOGIE. — *Comparaison des actions de la prégnénolone et de la progestérone chez la femelle du Rat blanc carencée en vitamine A.* Note (*) de M. RENÉ GRANGAUD, M^{me} THÉRÈSE CONQUY et M. MARC NICOL, transmise par M. Robert Courrier.

Tandis que la progestérone injectée à la dose de 1 mg par jour provoque un accroissement pondéral, retarde la xérophtalmie et empêche ou supprime la colpo-kératose chez la Ratte albinos carencée en vitamine A, la prégnénolone n'exerce, dans des conditions identiques, aucune de ces actions. La vitamine A est donc nécessaire à la transformation de la prégnénolone en progestérone *in vivo*.

Il a été antérieurement établi ⁽¹⁾, ⁽²⁾, que chez la Ratte albinos carencée en vitamine A, la progestérone administrée en injections sous-cutanées à la dose quotidienne de 1 mg provoque un accroissement pondéral important et l'installation régulière du cycle œstral en même temps qu'un retard notable dans l'apparition des lésions de xérophtalmie. La progestérone s'oppose donc à certains effets de la carence et manifeste, dans une certaine mesure, un rôle vicariant vis-à-vis de la vitamine A, ce qui suggère que celle-ci intervient, directement ou indirectement, dans la biosynthèse de l'hormone. La question de savoir à laquelle des étapes conduisant du cholestérol à la progestérone se situe cette intervention se trouve ainsi posée. C'est pour tenter d'y répondre qu'a été entreprise l'étude comparative des actions de la progestérone et de son précurseur physiologique immédiat, la prégnénolone, chez la femelle du Rat blanc carencée en vitamine A.

Protocole expérimental. — 25 rattes (souche Wistar) âgées de 26 à 30 jours et pesant exactement 30 g ont été sevrées et divisées en cinq lots homogènes. Les animaux de chaque lot ont été soumis au régime de base dépourvu de facteurs vitaminiques A précédemment décrit ⁽¹⁾. Ceux des lots I et II ont, en outre, reçu per os chaque jour et jusqu'à la fin de l'expérience respectivement 0,9 et 0,15 µg d'acétate de vitamine A en solution dans de l'huile végétale dévitaminée. A partir du 10^e jour après le sevrage, les sujets du lot III ont subi tous les deux jours jusqu'au terme de l'expérience une injection sous-cutanée de 2 mg de prégnénolone ⁽³⁾. Les sujets du lot IV ont reçu, dans des conditions rigoureusement identiques, des doses égales de progestérone en solution dans de l'huile végétale dévitaminée, tandis que parallèlement le véhicule huileux était injecté aux témoins (lot V). Les poids ont été notés tous les cinq jours et, lorsque les animaux ont été âgés de 60 jours, les frottis vaginaux ont été examinés quotidiennement ⁽⁴⁾.

Résultats expérimentaux. — Les animaux du lot I (0,9 µg de vitamine A) ont eu une croissance régulière (poids moyens, 75 et 97 g respectivement au 30^e et au 45^e jour après le sevrage), ceux du lot II (0,15 µg de vitamine A)

ont pris du poids jusqu'au 35^e jour après le sevrage (poids moyen, 61,5 g) sont restés en plateau pendant dix jours puis ont commencé à perdre du poids; ceux du lot III (1 mg de prégénolone) n'ont pas dépassé le poids moyen de 49 g atteint au 40^e jour après le sevrage. A la même date, les sujets du lot IV (1 mg de progestérone) atteignaient 65 g et continuaient de grossir jusqu'au 45^e jour (poids moyen, 70 g). Ils sont ensuite restés stationnaires une dizaine de jours, puis ont commencé à dépérir. Quant aux témoins (lot V), ils sont morts entre le 41^e et le 45^e jour de carence (poids moyen maximum, 46,5 g au 35^e jour).

L'ensemble des pesées a été consigné dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU I.

Nombre de jours après le sevrage.	Poids moyen (en g).				
	Lot I. Régime de base + 0,9 µg de vitam. A.	Lot II. Régime de base + 0,15 µg de vitam. A.	Lot III. Régime de base + prégénolone.	Lot IV. Régime de base + progestérone.	Lot V. Régime de base seul.
10.....	42	42	39	38,5	40
15.....	52	49	42	44	43
20.....	59	54,5	43,5	47,5	44
25.....	66,5	57,5	45,5	53	44
30.....	75	60	47	57	45,5
35.....	82	61,5	48	61	46,5
40.....	89	62,5	49	65	43
45.....	97	63	47	70	-

Les résultats enregistrés objectivent la différence de comportement des animaux des lots III et IV. Tandis que chez les premiers l'évolution était presque identique à celle des témoins, chez les seconds on observait une croissance intermédiaire entre celle des lots I et II. D'autre part, tandis que chez les sujets des lots I et IV l'appareil oculaire restait indemne jusqu'à la fin de l'expérience, chez ceux des lots III et V les signes de xérophtalmie apparaissaient dès le 30^e jour après le sevrage pour aller en s'intensifiant; il en était de même pour ceux du lot II chez qui cependant l'atteinte était moins sévère. Les examens des frottis vaginaux ont permis d'enregistrer des différences tout aussi significatives : identité entre les lots I et IV, d'une part, chez qui les cycles étaient normaux et entre les lots III et V, d'autre part, chez qui la colpokératose était manifeste : quant au lot II, il présentait également une nette kératinisation de l'épithélium vaginal.

Conclusion. — Les résultats qui viennent d'être consignés confirment en les précisant ceux antérieurement obtenus : chez la femelle du Rat blanc carencée en vitamine A, la progestérone administrée en injections sous-cutanées s'oppose à certaines des manifestations de la carence (action sur l'accroissement pondéral, retard dans l'apparition de la xérophtalmie, empêchement de la colpokératose). Ces expériences établissent en outre que, dans des conditions identiques, la prégénolone, précurseur physio-

logique immédiat de la progestérone, n'exerce d'action décelable ni sur l'accroissement pondéral, ni sur l'épithélium cornéen, ni sur l'épithélium vaginal. Elles conduisent donc à admettre que, chez la femelle du Rat blanc carencée en vitamine A, la transformation de la prégnénolone en progestérone se trouve empêchée : la vitamine A est donc nécessaire à cette transformation *in vivo*.

(*) Séance du 10 août 1959.

(1) R. GRANGAUD et M^{me} T. CONQUY, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3274.

(2) R. GRANGAUD et M^{me} T. CONQUY, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1230.

(3) Prégnénolone Roussel remise en suspension homogène dans du sérum physiologique.

(4) Les sujets des lots III et IV ont été sacrifiés respectivement le 49^e et le 58^e jour après le sevrage en vue d'une étude anatomo-pathologique actuellement en cours.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine et Pharmacie d'Alger.)

HISTOCHIMIE. — *Réactions de la zone de calcification dans les ostéones en formation.* Note (*) de MM. **CHARLES PHILIPPE LEBLOND** et **PIERRE LACROIX**, présentée par M. Robert Courrier.

Les auteurs ont étudié du point de vue histochimique l'ostéone en formation, tel qu'il s'observe au cours du remaniement haversien de l'os compact. La région de la ligne-frontière, où commence la calcification, est capable de fixer l'ion cobalt, ainsi que le rouge d'alizarine S. Ces deux substances réagiraient avec l'hydroxyapatite des dépôts minéraux récents.

L'ostéone en formation, tel qu'il s'observe au cours du remaniement haversien chez le Chien [(¹) à (⁴)], présente de dedans en dehors : 1° le canal de Havers, bordé d'une rangée d'ostéoblastes; 2° le liséré préosseux, qui est l'aspect en coupe de la couche collagène préosseuse, généralement considérée comme n'étant pas calcifiée; 3° la ligne-frontière, séparant le liséré préosseux du tissu calcifié; 4° le tissu calcifié lui-même et 5° la ligne cimentante, qui forme la limite externe de l'ostéone.

La ligne-frontière est en fait la portion périphérique du liséré préosseux, c'est-à-dire celle qui est en instance de calcification. Elle se colore spécifiquement au noir Soudan B (⁵); elle réagit dans certaines conditions au PA-Schiff et à la méthode de Gomori pour la phosphatase alcaline (⁴); enfin, *in vivo*, elle fixe l'auréomycine (⁶). Les réactions que nous allons maintenant décrire nous semblent être en relation plus directe avec le phénomène de calcification.

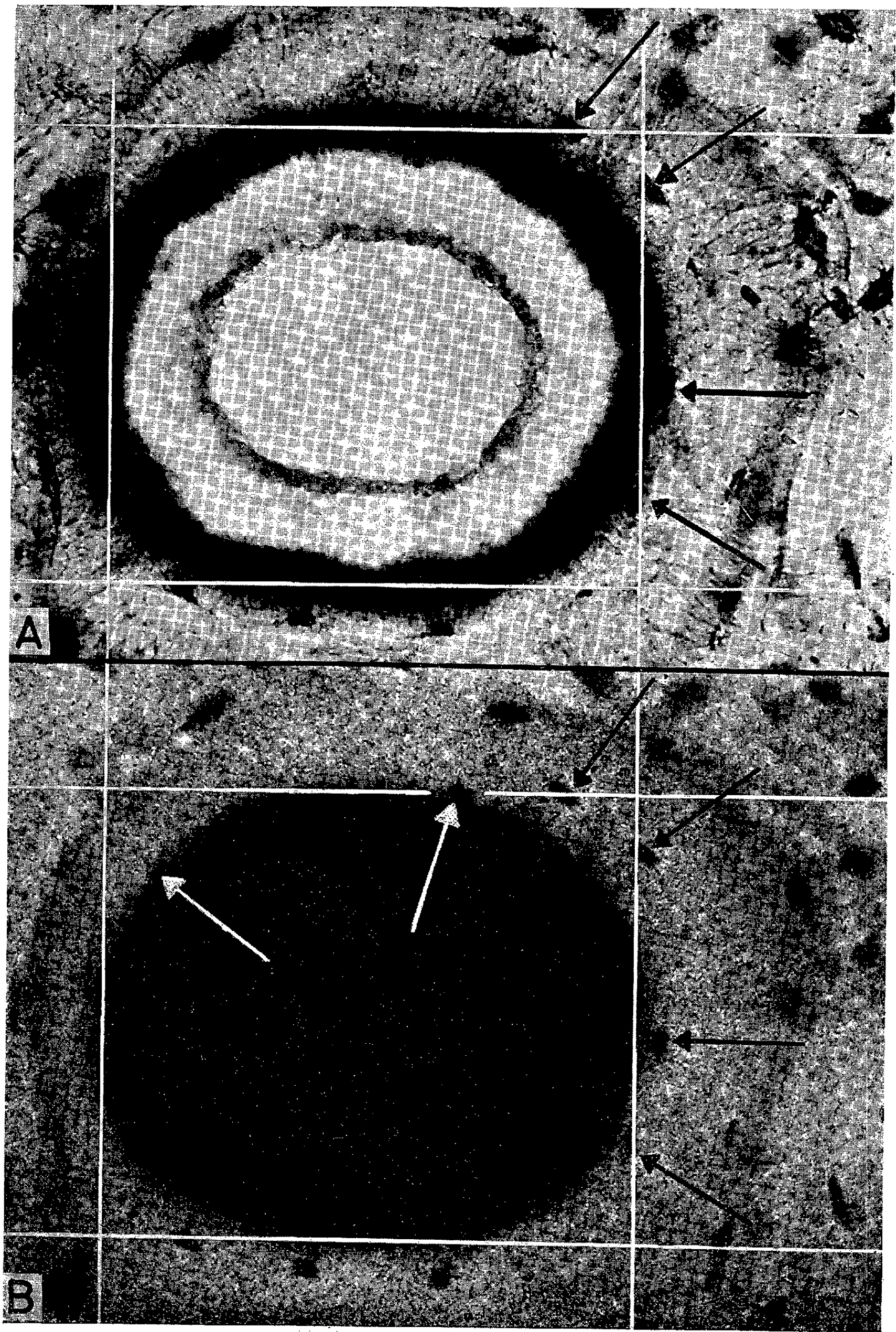
Des coupes minces de diaphyses d'os longs de jeunes chiens, fixées dans l'alcool à 80°, sont microradiographiées, puis traitées au nitrate de cobalt comme suit : 1° eau distillée à 37° C pendant 5 mn; 2° nitrate de cobalt à 2 % pendant 1 mn; 3° eau courante pendant 1 mn; 4° sulfure d'ammo-

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 A. — Ostéone en formation dans une coupe transversale de la diaphyse tibiale d'un chien de 6 mois. La coupe préparée par usure a été traitée par le nitrate de cobalt. On y voit de dedans en dehors, la région centrale vidée de son contenu par l'usure de la pièce, le liséré préosseux en blanc, un anneau noir indiquant la zone de dépôt du cobalt et, finalement, le reste de l'ostéone circonscrit par la ligne cimentante ($\times 733$).

Fig. 1 B. — Microradiographie correspondante enregistrée avant le traitement histochimique ($\times 733$).

La comparaison entre les deux images est facilitée par les lignes blanches verticales et horizontales, tracées de façon à être tangentes à la ligne-frontière. On peut aussi, mieux encore, identifier les mêmes cellules dans les deux images (flèches noires convergentes en 1 A et 1 B). Deux cellules se trouvent sur la ligne-frontière et sont désignées en 1 B par des flèches blanches divergentes alors qu'en 1 A elles sont masquées par l'anneau noir. Ce dernier indique donc l'existence dans l'ostéone en formation d'une zone à réaction particulière qui comprend les couches les plus périphériques du liséré préosseux et les couches les plus centrales du tissu osseux qui viennent de se calcifier.



nium (10 gouttes de la solution concentrée dans 50 ml d'eau distillée) pendant 2 mn; 5° lavage et montage dans l'« Aquamount ».

Les coupes (*fig. 1 A*) montrent au pourtour du liséré préosseux un anneau noir de sulfure de cobalt, entouré du reste de l'ostéone. La comparaison avec la microradiographie (*fig. 1 B*) peut se faire à l'aide de lignes blanches tracées tangentiellement à la ligne-frontière. On voit ainsi que notre anneau noir marque une région qui s'étend de part et d'autre de la ligne-frontière.

Après décalcification des coupes, il ne s'y fixe plus d'ion cobalt. Ce serait donc avec les sels minéraux, c'est-à-dire avec l'hydroxyapatite, qu'il se combinerait, probablement en déplaçant l'ion calcium. On peut d'ailleurs constater en tube à essai que l'ion cobalt réagit tant avec le phosphate tricalcique qu'avec l'hydroxyapatite de la poudre d'os.

On sait, d'autre part, que le rouge d'alizarine S se combine aussi avec les sels minéraux de l'os, mais en déplaçant l'ion phosphate ⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾. Nous avons donc placé des coupes dans ce colorant (1 %, pH 7) pendant 15 à 30 mn. Une coloration rougeâtre s'observe, dont la localisation est identique en tout point à celle du cobalt. Le cobalt et l'alizarine réagiraient donc l'un et l'autre avec l'hydroxyapatite.

Cette conclusion appelle quelques remarques. La portion centrale de l'anneau noir correspond à la zone périphérique du liséré préosseux qui n'absorbe pas les rayons X. La teneur en calcium de cette zone doit être très faible. Comme, au fort grossissement, les réactions du cobalt et de l'alizarine s'y voient sous forme de tout petits globules, ceux-ci pourraient contenir les « germes » des cristaux d'hydroxyapatite.

Quant à la portion périphérique de l'anneau noir, la microradiographie y démontre une calcification nette. Pourquoi les sels minéraux se combinent-ils avec l'ion cobalt et l'alizarine dans cette région, mais non dans les régions plus calcifiées ? On a expliqué la coloration à l'alizarine du tissu osseux jeune par sa perméabilité plus grande que celle du tissu osseux ancien ⁽⁷⁾. Il n'est pas impossible que des facteurs chimiques jouent un rôle plus important encore. Nous avons constaté que la réaction en tube à essai entre le phosphate tricalcique et l'ion cobalt est inhibée par addition de tampon citrate à pH 6,4 ou d'acide citrique. Comme l'os est riche en citrate ⁽⁹⁾, on peut imaginer que cette substance se trouve répartie dans le tissu osseux, à l'exception de la région de la ligne-frontière, où pourrait alors se produire la combinaison avec l'ion cobalt.

(*) Séance du 10 août 1959.

⁽¹⁾ J. VINCENT, *Recherches sur la constitution de l'os adulte* (Thèse Univ. Louvain), Bruxelles, éd. Arscia, 1955.

⁽²⁾ P. LACROIX, *The Histological Remodelling of Adult Bone. An Autoradiographic Study*, In *Bone Structure and Metabolism*, London, J. and A. Churchill Ltd., 1956, p. 36.

⁽³⁾ R. PONLOT, *Arch. Biol.*, 69, 1958, p. 441.

(⁴) C. P. LEBLOND, P. LACROIX, R. PONLOT et A. DHEM, *Bull. Acad. roy. Méd. Belg.*, 24, 1959, p. 421.

(⁵) R. PONLOT, *Bull. Micr. appl.*, 8, 1958, p. 125.

(⁶) J. P. GHOSEZ, *Arch. Biol.*, 70, 1959, p. 169.

(⁷) N. ERCOLI et M. N. LEWIS, *Anat. Rec.*, 87, 1943, p. 67.

(⁸) N. ERCOLI, *Boll. Soc. It. Biol. Sperim.*, 13, 1938, p. 757.

(⁹) T. F. DIXON et H. R. PERKINS, *Citric Acid and Bone*, In G. H. BOURNE, *The Biochemistry and Physiology of Bone*, New York, Academic Press Inc., 1956, p. 309.

(Institut d'Anatomie, Université de Louvain, Belgique,
et Department of Anatomy, Mc Gill University, Montréal, Canada.)

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 SEPTEMBRE 1959.

PRÉSIDENTE DE M. LÉON BINET.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **JACQUES HADAMARD** :

Alfred Haar. Gesammelte Arbeiten. Im Auftrage der Ungarischen Akademie der Wissenschaften herausgegeben von BÉLA SZÖKEFALVI-NAGY.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1^o Service géologique de Madagascar. *Atlas des fossiles caractéristiques de Madagascar*, par MAURICE COLLIGNON. Fascicule III : (*Oxfordien*). Fascicule IV : (*Argovien-Rauracien*).

2^o Institut des Parcs Nationaux du Congo Belge. Exploration du Parc National Albert. *Mission G. F. De Witte* (1933-1935). Fascicule 95. — Deuxième série. Fascicule 10.

3^o Id. Exploration du Parc National de la Garamba. *Mission H. de Saeger* en collaboration avec P. BAERT, G. DEMOULIN, I. DENISOFF, J. MARTIN, M. MICHA, A. NOIRFALISE, P. SCHOEMAKER, G. TROUPIN et J. VERSCHUREN (1949-1952). Fascicules 11, 12, 13, 14.

4^o Id. Exploration des Parcs Nationaux du Congo Belge. *Mission J. G. Baer-W. Gerber* (1958). Fascicule 1.

5^o Slovenska Akadémia vied. *Aurel Stodola, 1859-1942. Pamiatke storončice narodenia* (*Denkschrift zum 100. Geburtstag*).

6^o The Ciba Foundation for the Promotion of International Co-operation in Medical and Chemical Research. *Ten Year Report for 1949-1959*.

7^o International astronomical Union. International scientific Radio Union. *Paris Symposium on radio astronomy*. IAU Symposium n^o 9 and URSI. Symposium n^o 1 held from 30 July to 6 August 1958. Edited by RONALD N. BRACEWELL.

8° United State Atomic Energy Commission. *Röntgens, Rads, and Riddles*, edited by MILTON FRIEDMAN, MARSHALL BRUCER and ELIZABETH ANDERSON. A Symposium on Supervoltage Radiation Therapy held at the medical Division, Oak Ridge, Institute of Nuclear Studies, July 15, 16, 17 and 18, 1956. — *Symposium on health physics in biology and medicine*, held at the University of Puerto Rico, School of medicine, San Juan, May 26-28, 1958.

9° International Atomic Energy Agency (Wien). *Directory of Nuclear Reactors*. Vol. I. *Power Reactors*. — *L'électronique nucléaire*. I (sessions 1-5). Comptes rendus du « Colloque international sur l'électronique nucléaire » organisé par la Société française des Radioélectriciens; Paris, 1958.

10° *Proceedings of the science Institution, Kinki University* (Osaka, Japon), n° 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Approximations rationnelles voisines de la meilleure approximation au sens de Tchebycheff.* Note de M. **GEORGES HORNECKER**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'interpolation par une famille d'exponentielles de certains des coefficients du développement en polynômes de Tchebycheff d'une fonction et la sommation des progressions géométriques apparaissant ainsi, conduit à des approximations rationnelles approchant souvent de près la meilleure approximation rationnelle au sens de Tchebycheff.

1. Approximant $\mathcal{F}(\theta) = c_0/2 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k e^{ik\theta}$, où les c_j sont supposés réels, par

$$\mathcal{G}_{n;p}(\theta) = \frac{c_0}{2} + \sum_{k=1}^n c_k e^{ik\theta} + \sum_{k=n+1}^{\infty} \sum_{\nu=1}^p a_{\nu} e^{(k-n-1)\alpha_{\nu} + ik\theta}$$

les a_{ν} , α_{ν} satisfaisant par ailleurs à

$$\sum_{\nu=1}^p a_{\nu} e^{(k-n-1)\alpha_{\nu}} = c_k \quad (k = n+1, n+2, \dots, n+2p)$$

[interpolation de $c_k = c(k)$ aux $2p$ points équidistants : $k = n+1, n+2, \dots, n+2p$] par une famille de p exponentielles], l'erreur a pour expression

$$\mathcal{E}_{n;p}(\theta) = \mathcal{F}(\theta) - \mathcal{G}_{n;p}(\theta) = \sum_{k=0}^{\infty} \tilde{c}_{n+2p+k+1} e^{(n+2p+k+1)i\theta},$$

où l'on a posé $\tilde{c}_j = c_j - c_j^*$ avec

$$c_j^* = \sum_{\nu=1}^p a_{\nu} e^{(j-n-1)\alpha_{\nu}}$$

On peut voir que l'approximation proposée peut se mettre sous la forme

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{n;p}(\theta) = & \frac{\tilde{c}_0}{2} + \sum_{k=1}^n \tilde{c}_k e^{ik\theta} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\nu'} a_{\nu} u_{\nu}^{-(n+1)} \frac{1 - u_{\nu}^2 + 2i u_{\nu} \sin \theta}{1 + u_{\nu}^2 - 2u_{\nu} \cos \theta} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\nu''} \frac{\left\{ \begin{aligned} & s_0(1 - \rho^4 - 4r^2) + 4s_{-1}r\rho^2 + 2\rho^2[2s_0r - s_{-1}(1 + \rho^2)] \cos \theta \\ & - 2i[(s_{-1}\rho^2(1 - \rho^2) - 2s_0r) \sin \theta + s_0\rho^2 \sin 2\theta] \end{aligned} \right\}}{4\rho^2 \cos^2 \theta - 4r(1 + \rho^2) \cos \theta + (1 - \rho^2)^2 + 4r^2}, \end{aligned}$$

ν' se rapportant aux racines u_ν réelles, ν'' aux couples conjugués; ($\nu' + 2\nu'' = p$) où l'on a posé

$$\rho_\nu = |u_\nu|; \quad r_\nu = \operatorname{Re} \{u_\nu\}; \quad s_0 = a_\nu u_\nu^{-(n+1)} + \bar{a}_\nu \bar{u}_\nu^{-(n+1)}; \quad s_{-1} = a_\nu u_\nu^{-(n+2)} + \bar{a}_\nu \bar{u}_\nu^{-(n+2)},$$

où les $u_\nu = e^{\alpha_\nu}$ sont les racines de $t_0 + t_1 u + \dots + t_{p-1} u^{p-1} + u^p = 0$, les t_j étant les solutions du système

$$\sum_{j=0}^{p-1} c_{n+i+j} t_j + c_{n+i+p} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, p)$$

et où les a_ν sont les solutions du système

$$\sum_{\nu=1}^p u_\nu^{i-1} a_\nu = c_{n+i} \quad (i=1, 2, \dots, p).$$

Les c_j^* se calculent à partir de la relation de récurrence

$$c_j^* t_0 + c_{j+1}^* t_1 + \dots + c_{j+p-1}^* t_{p-1} + c_{j+p}^* = 0$$

compte tenu de ce que $c_k^* = c_k$ ($k = n+1, n+2, \dots, n+2p$) ce calcul pouvant d'ailleurs aussi se faire par l'algorithme Q. D. de Rütishauser.

2. Appliqués à

$$f(x) = \operatorname{Re} \{ \mathcal{F}(\theta) \} = \frac{c_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} c_k T_k(x),$$

où l'on a posé $x = \cos \theta$, les $T_k(x) = \cos(k \arccos x)$ étant les polynômes de Tchebycheff, et les c_k étant alors donnés, si $f(x)$ est analytique, par

$$c_k = \frac{1}{2^{k-1}} \frac{1}{k!} \left[f^{(k)}(0) + \sum_{\nu=1}^{\infty} \left(\frac{1}{2} \right)^{2\nu} \frac{f^{(k+2\nu)}(0)}{k! (k+1) \dots (k+\nu)} \right],$$

les résultats ci-dessus conduisent à l'approximation rationnelle

$$g(x) = \frac{\tilde{c}_0}{2} + \sum_{k=1}^n \tilde{c}_k T_k(x) + \frac{1}{4} \sum_{\nu'} a_\nu u_\nu^{-(n+2)} \frac{1 - u_\nu^2}{\frac{1 + u_\nu^2}{2 u_\nu} - x} + \frac{1}{2} \sum_{\nu''} \frac{\left[s_0 r - s_{-1} \frac{1 + \rho^2}{2} \right] x + s_0 \frac{1 - \rho^4 - 4r^2}{4\rho^2} + s_{-1} r}{\left[x - \left(1 + \frac{1}{\rho^2} \right) r \right] x + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\rho} - \rho \right)^2 + \frac{r^2}{\rho^2}}.$$

L'erreur a pour expression

$$\varepsilon_{n;p}(x) = f(x) - g(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \tilde{c}_{n+2p+k+1} T_{n+2p+k+1}(x).$$

La décroissance des \tilde{c}_j étant souvent très rapide, l'approximation proposée est souvent très proche de la meilleure approximation rationnelle

(au sens de Tchebycheff) du type considéré, la courbe d'erreur présentant alors $n + 2p + 2$ extrémums alternés, pratiquement égaux en valeur absolue.

Dans le cas particulier correspondant à $p = 1$, l'approximation proposée s'écrit

$$g(x) = \frac{1}{2}(c_0 - c_{n+1}q^{-(n+1)}) + \sum_{k=1}^n (c_k - c_{n+1}q^{k-n-1})T_k(x) + \frac{1}{4}c_{n+1}q^{-(n+1)} \frac{q - \frac{1}{q}}{x - \frac{1}{2}\left(q + \frac{1}{q}\right)},$$

où l'on a posé

$$q = \frac{c_{n+2}}{c_{n+1}} \quad (c_{n+1} \neq 0).$$

L'erreur vaut

$$\varepsilon_{n;1}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} (c_{n+3+k} - c_{n+2}q^{k+1})T_{n+3+k}(x).$$

Pour $p = 2$ et si l'équation en u a un couple de racines imaginaires, l'approximation considérée s'écrit

$$g(x) = \frac{\tilde{c}_0}{2} + \sum_{k=1}^n \tilde{c}_k T_k(x) + \frac{ax + b}{(x + p)x + q},$$

où l'on a posé

$$a = -\frac{1}{4}[t_1 c_0^* + (1 + t_0)c_{-1}^*], \quad b = \frac{1}{4}\left[\frac{1 - t_0^2 - t_1^2}{2t_0}c_0^* - t_1 c_{-1}^*\right],$$

$$p = t_1 \frac{1 + t_0}{2t_0}, \quad q = \frac{(1 - t_0)^2 + t_1^2}{4t_0}.$$

L'erreur a pour expression :

$$\varepsilon_{n;2}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \tilde{c}_{n+5+k} T_{n+5+k}(x).$$

3. *Exemple.* — Approximant ainsi e^x ($-1 \leq x \leq +1$) on trouve

$$e^x \sim (0,0863603830x + 1,9153008079)x + 22,9905914363$$

$$+ \frac{195,19968960x - 674,99176725}{(x - 10,15408858)x + 30,69457078},$$

$$\varepsilon(x) \sim (2,09T_7(x) + 0,74T_8(x) - 0,03T_9(x) + \dots) \cdot 10^{-7}; \quad |\varepsilon| < 3 \cdot 10^{-7},$$

$$e^x \sim -1,036396051 + \frac{61,81694884}{4,733400539 - x} + \frac{36,6850194x - 288,0683953}{(x - 7,49807673)x + 26,1325939},$$

$$\varepsilon(x) = (-1,55T_7(x) - 0,77T_8(x) - 0,21T_9(x) - 0,04T_{10}(x) + \dots) \cdot 10^{-7};$$

$$|\varepsilon| < 2,6 \cdot 10^{-7}.$$

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Mise en équations de la vibration libre d'une structure en tenant compte d'un fluage « établi » dans la direction de la vibration.* Note de M. **ROBERT MAZET**, présentée par M. Maurice Roy.

Définition de l'état de fluage « établi » dont les vitesses — constantes ou lentement évolutives — ne dépendent que des charges extérieures et des températures. Mise en équations, sous forme matricielle, d'une vibration libre superposée à un tel état dans une structure schématisée par un édifice de points.

Soit une structure dont les points P ne peuvent participer qu'à de petites déformations au cours desquelles ils se déplacent dans une même direction ab . Nous considérerons une vibration libre linéarisée autour d'un état stationnaire ou lentement évolutif dit « état de fluage établi ». Cet état sera caractérisé par l'existence d'un certain nombre de points de fluage P_i possédant les propriétés suivantes :

1a. En chaque point P_i , la vitesse de fluage W_i^* (l'astérisque signifie que la valeur est relative au fluage « établi » qu'on se propose de définir) est parallèle à ab ; elle est constante ou très lentement variable de même que la température absolue Θ_i^* [les températures $\Theta^*(P)$ de la structure peuvent, par exemple, évoluer vers un état d'équilibre].

1b. Les vitesses W_i^* ne dépendent que des charges extérieures et des températures. Des expériences récentes effectuées à l'Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques par MM. G. Faure et A. Tonski confirment que cette hypothèse est admissible durant un certain laps de temps après que le fluage a commencé (*fig. 1*). Pendant cette période, la déformation due au fluage ne s'opère pas à volume constant. Le matériau reste doué d'une certaine cohésion grâce à laquelle la structure, s'il s'agit par exemple d'un engin « à courte vie », est encore capable de remplir sa mission.

1c. Par chaque point P_i on peut faire passer une surface (au moins) ne comprenant que des points de fluage et séparant la structure en deux parties distinctes.

Remarquant que, sur toute coupure du type 1c, les « résistances de fluage » Π_i^* sont calculables à partir des charges extérieures et de la distribution des températures $\Theta^*(P)$, nous interpréterons localement les hypothèses 1a, 1b et 1c en posant que, dans l'état de fluage « établi », la vitesse de fluage au point P_i ne dépend que de la résistance de fluage et de la température *en ce point* :

$$(1) \quad W_i^* = f(\Pi_i^*, \Theta_i^*).$$

Les relations (1) peuvent en pratique se déduire de l'expérience, pour une structure donnée et préalablement schématisée en un édifice de

points P, en réalisant une double série de cas de fluage établi sous des charges extérieures et des températures différentes (fig. 2).

Pour former les équations de la vibration libre au double point de vue mécanique et thermique, nous ajouterons les hypothèses suivantes relatives à une évolution *quelconque* de la structure en fonction du temps, au cours de laquelle la vitesse de fluage W_l , parallèle à ab , garde un signe constant :

2a. La résistance de fluage en un point P_i est une force exclusivement

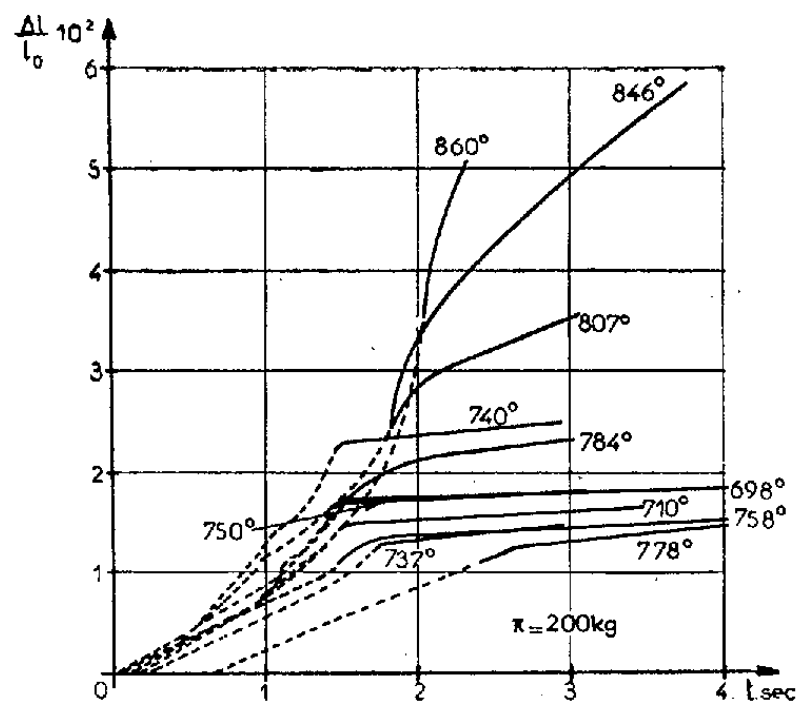


Fig. 1.

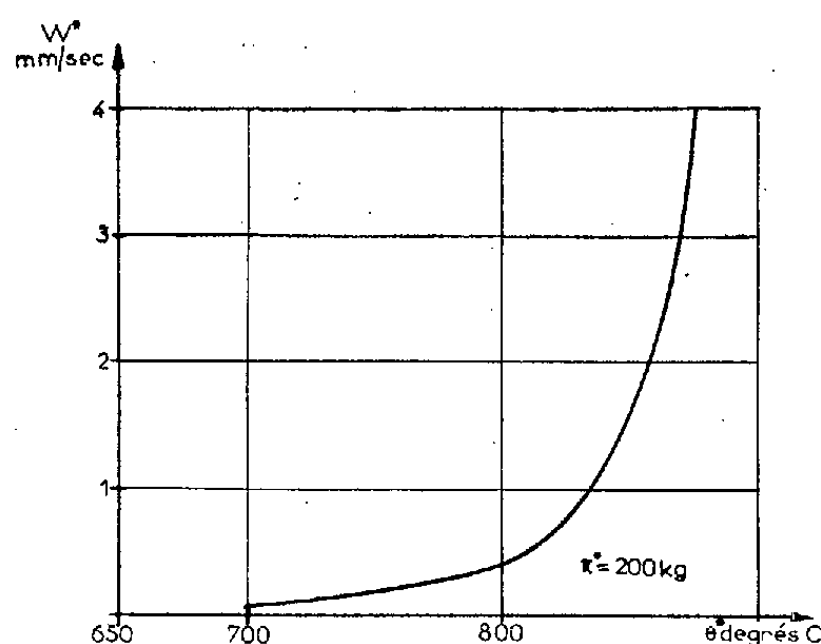


Fig. 2.

Fig. 1. — Fluage établi d'une éprouvette de traction (1) sous charge constante à différentes températures stabilisées.

Fig. 2. — Variation de la vitesse de fluage établi d'une éprouvette de traction (1) en fonction de la température sous charge constante.

N. B. — La partie en pointillé des courbes correspond à la montée en température. Vers les t supérieurs, la charge venait en butée au-delà d'un certain allongement.

passive qui ne dépend que de la vitesse de fluage et de la température au point considéré :

$$(2) \quad \Pi_l = \varphi(W_l, \theta_l).$$

S'il en est ainsi, les relations (1) et (2) sont équivalentes aux astérisques près.

2b. Aucun changement d'état physique ou chimique ne se produit dans le matériau constituant la structure.

Cela étant, par un processus simple exposé dans (2) et (3), les équations de la vibration libre linéarisée peuvent se mettre sous la forme matricielle :

$$(3) \quad \begin{cases} M\ddot{z} + F\dot{z} + Kz + \xi\theta + m\ddot{u} + f_b\dot{u} + k_b u = 0, \\ -\Theta^*\xi\dot{z} + cM\dot{\theta} + \delta\theta - (\Theta^*\zeta_b + \Pi^*)\dot{u} = 0, \\ \Omega[(M - m)\ddot{z} + f_a\dot{z} + k_a z] + (\Omega\zeta_a + \Lambda)\theta - \dot{u} = 0 \end{cases}$$

[pour les matrices M, F, K, ξ : cf. (2); u, \dot{u}, \ddot{u} sont des colonnes dont tous les éléments sont nuls sauf ceux d'indices l ($\dot{u}_l = W_l - W_l^*$); $m, \Pi^*, \Omega, \Lambda$ des matrices diagonales dont tous les éléments sont nuls sauf

ceux d'indices ll [pour $m : cf. (3)$, $\Pi_{ll}^* = \Pi_l^*$, $\Omega_{ll} = \partial W_l^* / \partial \Pi_l^*$, $\Lambda_{ll} = \partial W_l^* / \partial \Theta_l^*$]; f_a , k_a , ζ_a (resp. f_b , k_b , ζ_b) des matrices déduites des matrices F , K , ξ en remplaçant par des zéros tous les éléments dont les indices diffèrent de lh ou de hl (resp. de lk ou de kl) (P_l étant dédoublé, dans le sens du fluage, en P_l et $P_{\bar{l}}$, les points P_h sont ceux qui restent liés à P_l , les points P_k ceux qui restent liés à $P_{\bar{l}}$); toutefois, dans ζ_a : $\xi_{ll} = -\sum_h \xi_{hl}$, dans ζ_b : $\xi_{ll} = -\sum_k \xi_{kl}$].

Le système (3) met en évidence les couplages qui relient, en vertu des hypothèses faites, les paramètres thermoélastiques z , θ d'une part et les paramètres u (que nous proposons d'appeler : paramètres d'« étirement inélastique ») d'autre part.

Les propriétés de ses solutions seront analysées dans une prochaine publication.

(1) Barreau cylindrique en acier aviation Z 10 CNT.18 de 74 mm de longueur et 12,5 mm² de section.

(2) R. MAZET, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1043.

(3) R. MAZET, *Représentation d'un système thermoélastique vibrant sans et avec fluage dans la direction de la vibration*, Communication présentée au I^{er} Congrès International des Sciences aéronautiques, Madrid, 1958, Comptes rendus à publier par Pergamon Press Ltd., Londres.

ÉLASTICITÉ. — Répartition des contraintes dans un disque.

Note de M. **ROBERT LEGENDRE**, présentée par M. Maurice Roy.

La solution exacte du problème, définie par une fonction biharmonique complexe, est présentée.

1. Les contraintes et déformations, attachées à un problème bidimensionnel plan d'élastostatique, dérivent d'une fonction biharmonique complexe ⁽¹⁾

$$F(\zeta, \varepsilon) = F(z) + \varepsilon[\bar{z}F_z(z) + G(z)] = F(z) + \varepsilon(\varphi + i\psi),$$

$$\zeta = z + \varepsilon\bar{z},$$

où z est l'affixe, \bar{z} sa conjuguée, ε son infiniment petit dont le carré est négligeable. Les fonctions F et G sont analytiques. Les éléments du tenseur des contraintes sont les dérivées secondes de φ .

2. La force $(N + iT) ds$ qui s'exerce sur un élément ds et le déplacement $u + iv$ sont définis par

$$(N - iT) ds = 2id(\varphi_z) = 2id(\bar{F}_z + \bar{z}F_{zz} + G_z),$$

$$\mu(u - iv) = \varpi\bar{F}_z - \bar{z}F_{zz} - G_z.$$

Les coefficients de Lamé étant λ , μ , et celui de Poisson m , le coefficient ϖ est

$$\varpi = \frac{\lambda + 3\mu}{\lambda + \mu} = 3 - 4m \quad \text{ou} \quad \varpi = \frac{5\lambda + 6\mu}{3\lambda + 2\mu} = \frac{3 - m}{1 + m}$$

selon que l'épaisseur est très grande ou très petite.

3. Un système de forces en équilibre peut être décomposé en systèmes élémentaires, constitués chacun par l'une des forces, d'une part, la force et le couple à l'origine qui l'équilibrent, d'autre part. Il suffit de définir la fonction biharmonique du système élémentaire pour être en mesure d'obtenir, par sommation, l'effet d'un système quelconque de forces.

4. L'interprétation physique d'une force concentrée et d'un couple à l'origine exige des précautions qui n'ont pas été prises dans une publication antérieure ⁽²⁾. Il n'est pas équivalent, par exemple, d'exercer une force sur une cheville lâche dans un orifice circulaire et sur une cheville enfoncée à force. Il est admis ci-après que :

— une force concentrée est la limite de la résultante de tensions constantes en grandeur et direction, s'exerçant sur le contour d'un orifice circulaire, lorsque le rayon de cet orifice tend vers zéro;

— un couple concentré est la limite du couple établi au centre d'un orifice circulaire par des tensions constantes, tangentes à l'orifice, lorsque le rayon tend vers zéro.

5. Pour un disque circulaire de rayon 1, la fonction biharmonique $F(\zeta, \varepsilon)$, attachée au système élémentaire constitué par une force α s'exerçant en

un point z_0 du contour, ainsi que par la force et le couple qui l'équilibrent au centre du disque, pris pour origine, est :

$$4\pi F = (\alpha - \varepsilon\bar{\alpha})(\zeta - \zeta_0) \ln(\zeta - \zeta_0) - \left[\alpha\zeta - \frac{\varepsilon\alpha}{2\zeta_0} + \frac{\varepsilon\bar{\alpha}}{2}\zeta_0 \right] \ln \zeta + \left(\bar{\alpha}\zeta_0 - \frac{\varepsilon\bar{\alpha}}{\zeta_0} \right) \frac{\zeta^2}{4} + \bar{\alpha} \frac{\zeta^3}{3}.$$

La valeur de φ_z , déduite de cette expression, est constante sur le contour $z\bar{z} = 1$ lorsque $z_0\bar{z}_0 = 1$. La singularité en $\zeta = \zeta_0$ correspond à une force concentrée α . La singularité en $\zeta = 0$, correspond à la force $-\alpha$ et au couple $(\bar{\alpha}z_0 - \alpha\bar{z}_0)/2i$.

Le déplacement est uniforme autour de $\zeta = 0$.

6. Si la force α est exercée en un point z_0 intérieur au disque, $z_0\bar{z}_0 < 1$, la fonction biharmonique devient

$$\begin{aligned} 4\pi(1+\varpi)F = & (\alpha - \varepsilon\varpi\bar{\alpha})[(\zeta - z_0) \ln(\zeta - z_0) - \zeta \ln \zeta] + \frac{\zeta\varpi}{2}(\alpha\bar{z}_0 - \bar{\alpha}z_0) \ln \zeta \\ & + \left[(\varpi\alpha - \varepsilon\bar{\alpha}) \left(\zeta - \frac{1}{\bar{z}_0} \right) + \frac{\bar{\alpha}}{\bar{z}_0^3} - \varepsilon\varpi\alpha\bar{z}_0 - \frac{\varepsilon\bar{\alpha}}{\bar{z}_0} \right] \ln \left(\zeta - \frac{1}{\bar{z}_0} \right) \\ & + \frac{\varepsilon\bar{\alpha}}{\bar{z}_0(1-\zeta\bar{z}_0)} + \left[\frac{2\bar{\alpha}}{\bar{z}_0} + \varpi\bar{\alpha}z_0 \right] \frac{\zeta^2}{4} + \bar{\alpha} \frac{\zeta^3}{3}. \end{aligned}$$

La valeur de φ_z est constante sur le contour $z\bar{z} = 1$. Les singularités correspondent à une force concentrée α en $\zeta = \zeta_0$, à la force $-\alpha$ et au couple $(\bar{\alpha}z_0 - \alpha\bar{z}_0)/2i$ en $\zeta = 0$. Le déplacement est uniforme autour de $\zeta = \zeta_0$ et de $\zeta = 0$.

7. La solution du paragraphe 5 n'est pas la limite pour $z_0\bar{z}_0 = 1$ de la solution du paragraphe 6. Cet apparent paradoxe est écarté par l'interprétation physique du paragraphe 4. Lorsque l'orifice supportant les efforts schématisé par une force concentrée atteint le contour, l'isthme qui l'en séparait est rompu.

8. La solution peut servir au contrôle de la détermination expérimentale des contraintes et déformations, par extensométrie, photoélasticité, analogie électrique, dans des aiguilles ou des rouleaux.

(¹) *Fonctions harmoniques doublement complexes*, N. T. n° 42 du Ministère de l'Air, 1951.

(²) *Emploi des fonctions biharmoniques complexe à la résolution des problèmes d'élastostatique*, Bulletin S. F. M., n° 8, 2^e trimestre 1953.

PHYSIQUE QUANTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Dérivation d'une formule du type de celle de Townes et Dailey pour le calcul du gradient du champ électrique au noyau en incluant le recouvrement.* Note (*) de M^{me} HÉLÈNE LEFÈVRE, présentée par M. Louis de Broglie.

La théorie de Townes et Dailey ⁽¹⁾ détermine les constantes de couplage du moment quadripolaire du noyau dans les molécules en ne tenant compte, dans l'expression du gradient du champ électrique au noyau, que des seuls électrons de l'atome considéré. Elle tient pour négligeables tant les contributions provenant des charges des autres atomes de la molécule que l'effet du recouvrement entre les orbitales dont des calculs non empiriques récents ⁽²⁾ ont souligné l'importance.

Nous allons montrer qu'une formule du type de celle de Townes et Dailey peut sous-entendre qu'on tient compte de toutes les charges, si l'on introduit certaines approximations dans le calcul des intégrales.

Considérons le cas d'une molécule diatomique dont la fonction d'onde est un déterminant de Slater construit sur des orbitales moléculaires, combinaisons linéaires des orbitales atomiques χ_{ra} centrées sur l'atome A et χ_{sb} centrées sur l'atome B ⁽³⁾. L'expression, en unités atomiques, du gradient du champ électrique q_a au noyau A est, compte tenu de toutes les charges,

$$(1) \quad q_a = \frac{2Z_b}{R_{ab}^3} - \sum_i \left\{ \sum_{ra} c_{ir_a}^2 q_{rr}^a + \sum_{sb} c_{is_b}^2 q_{ss}^b + 2 \sum_{sl < rk} c_{ir_k} c_{is_l} q_{rs}^{kl} \right\}$$

où Z_b est la charge de l'atome B, R_{ab} la distance AB, c_{ir_k} le coefficient de l'orbitale atomique χ_r de l'atome k dans la $i^{\text{ème}}$ orbitale moléculaire,

$$\begin{aligned} q_{rr}^a &= \int \chi_{ra}^* \frac{3 \cos^2 \theta_a - 1}{r_a^3} \chi_{ra} d\tau, \\ q_{ss}^b &= \int \chi_{sb}^* \frac{3 \cos^2 \theta_b - 1}{r_b^3} \chi_{sb} d\tau, \\ q_{rs}^{kl} &= \int \chi_{rk}^* \frac{3 \cos^2 \theta_a - 1}{r_a^3} \chi_{sl} d\tau, \end{aligned}$$

Faisons l'hypothèse que les intégrales q_{rs}^{kl} peuvent être calculées approximativement par la formule de Mulliken ⁽⁴⁾

$$q_{rs}^{kl} = \frac{1}{2} S_{rk, sl} \{ q_{rr}^k + q_{ss}^l \},$$

où $S_{rk, sl}$ est l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales χ_{rk} et χ_{sl} . Si nous introduisons les populations atomiques de Mulliken ⁽⁵⁾

$$N(r_k) = \sum_i \left\{ c_{ir_k}^2 + \sum_{sl < rk} c_{ir_k} c_{is_l} S_{rk, sl} \right\}$$

la formule (1) devient

$$q_a = \frac{2Z_b}{R_{ab}^3} - \sum_{r_a} N(r_a) q_{rr}^a - \sum_{s_b} N(s_b) q_{ss}^b.$$

Estimons maintenant les intégrales q_{ss}^b par l'approximation des charges ponctuelles; on obtient, si l'on utilise la relation $Q_b = \sum_{s_b} N(s_b)$,

$$(2) \quad q_a = \frac{2(Z_b - Q_b)}{R_{ab}^3} - \sum_{r_a} N(r_a) q_{rr}^a.$$

Dans le cas où les orbitales atomiques χ_r sont seulement s et p , les intégrales q_{rr}^a sont nulles excepté q_{zz}^a et $q_{xx}^a = q_{yy}^a = -1/2 q_{zz}^a$. On obtient, en exprimant (2) en fonction uniquement des charges de l'atome A,

$$(3) \quad q_a = \frac{2}{R_{ab}^3} (Q_a - Z_a) - \left\{ N_{za} - \frac{Nx_a + Ny_a}{2} \right\} q_{zz}^a.$$

Dans le cas d'une molécule homopolaire (ou très peu polaire), le premier terme de l'expression de q_a est nul (ou négligeable). On retrouve une formule analogue à celle de Townes et Dailey :

$$(4) \quad q_a = U_p q_p,$$

avec $U_p = (Nx_a + Ny_a)/2 - Nz_a$, quantité qui dépend de la liaison de l'atome dans la molécule et $q_p = q_{zz}^a$, quantité purement atomique qu'on peut tirer de l'expérience.

Ceci nous donne une justification pour l'introduction des populations atomiques de Mulliken à la place de U_p faite par Roseblum et Nethercot⁽⁶⁾ dans le cas de la molécule CO.

Voyons maintenant sur un exemple l'intérêt de la formule (4) : Soit la molécule Cl_2 décrite par une simple liaison covalente. La fonction d'onde des deux électrons de la liaison peut s'écrire

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_2)}} \{ \chi_{1a}(1) \chi_{1b}(2) + \chi_{1a}(2) \chi_{1b}(1) \},$$

avec

$$S = \int \chi_{1a} \chi_{1b} d\tau$$

et

$$\chi_1 = \alpha 3s + \beta 3p_z \quad (\alpha^2 + \beta^2 = 1),$$

orbitale hybride centrée sur un des atomes.

La population de l'orbitale atomique χ_{1a} est égale à l'unité. En tenant compte de l'autre orbitale hybride : $\chi_{2a} = \beta 3s_a - \alpha 3p_{za}$, on obtient

$$N_z = \beta^2 + 2\alpha^2 = 2 - \beta^2, \quad \text{d'où} \quad q_{\text{Cl}}(\text{dans Cl}_2) = \beta^2 q_{\text{at}}.$$

On retrouve ainsi le résultat de Townes et Dailey : les valeurs expéri-

mentales [$eq_{cl} Q$ (dans Cl_2) = $-108,5$ et $eq_{at} Q = -110,4$ Mc/s) montrent que la liaison dans la molécule Cl_2 est presque purement p ($\beta \neq 1$).

Rappelons que Schatz ⁽⁷⁾, en examinant le cas de Cl_2 , était parvenu à la conclusion que le recouvrement devrait être nul pour que la formule de Townes et Dailey conduise à la valeur expérimentale. En fait, l'effet du recouvrement s'élimine si l'on considère simultanément comment la normalisation de la fonction d'onde et l'intégrale bicentrique affectent le gradient.

(*) Séance du 17 août 1959.

(1) C. H. TOWNES et B. P. DAILEY, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 782.

(2) T. P. DAS, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 3.

(3) On peut faire un traitement semblable dans le cas où la fonction d'onde de la molécule est d'un autre type.

(4) R. S. MULLIKEN, *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 675.

(5) R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1883.

(6) B. ROSEMBLUM et A. H. NETHERCOT, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 828.

(7) P. N. SCHATZ, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 755.

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE.. — *Sur l'exactitude de la solution d'un problème de rayonnement ou de diffraction.* Note de M. **PAUL POINCELOT**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une précédente Note ⁽¹⁾, j'ai exposé un critérium d'unicité pour les solutions des équations de Maxwell. Des considérations analogues peuvent d'ailleurs s'appliquer aux différents problèmes de propagation dans des milieux satisfaisant à des équations linéaires, tels que ceux de l'Acoustique ⁽²⁾. J'ai l'intention d'exprimer le sens physique et l'utilité de ce critérium. Il a pour but, non pas de démontrer l'existence d'une solution et d'une seule, mais d'assurer de l'exactitude d'une solution obtenue par n'importe quel procédé. Pour résoudre de tels problèmes, on emploie très fréquemment une méthode de séparation des variables, soit en considérant les deux potentiels de Hertz, soit les fonctions de Bromwich et de M. Borgnis ⁽³⁾, etc. On choisit un système de coordonnées curvilignes orthogonales, tel que les surfaces de discontinuité, sur lesquelles on applique les conditions aux limites, soient des surfaces coordonnées du système, en faisant usage des fonctions spéciales. Or, rien n'indique que la solution ainsi trouvée soit la bonne et l'on peut citer des erreurs commises à ce sujet ⁽⁴⁾. En m'inspirant des travaux de plusieurs auteurs ⁽⁵⁾, etc., j'établis, dans la Note précitée, un critérium dont le but est d'être pratique et qui s'étend aux surfaces présentant des arêtes. Ce critérium s'étend d'ailleurs à l'Électrostatique : c'est ainsi que, dans le cas d'un disque plan électrisé de rayon a , on trouve une densité de charge superficielle qui, à la distance r du centre, est $\sigma = \sigma_0 [1 - (r^2/a^2)]^{-\frac{1}{2}}$.

Le champ électrique est, par suite de la forme $E = (\sigma_0/2\varepsilon) [1 - (r^2/a^2)]^{-\frac{1}{2}}$ et satisfait à la condition aux arêtes (Kantenbedingung) énoncée par M. Bouwkamp ⁽¹³⁾ et précisée par M. Meixner ⁽¹⁴⁾. Cette condition est également remplie par la solution de Sommerfeld, relative à la diffraction d'une onde électromagnétique plane par un demi-plan parfaitement conducteur ⁽¹⁵⁾, ⁽¹⁶⁾, ⁽¹⁷⁾. Dans la Note ⁽¹⁾, j'ai considéré des champs à variation sinusoïdale. Il est facile de s'affranchir de cette restriction, d'après la relation (2) de cette Note. Si les conditions aux limites sont satisfaites, nous avons :

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_{(V)} (\varepsilon E^2 + \mu \mathcal{H}^2) dv \leq 0.$$

Par suite, si les champs \vec{E} et \vec{H} étaient nuls à un instant déterminé, ils doivent le demeurer à tout instant postérieur. Remarquons d'ailleurs que l'application de l'intégrale de Fourier permet de généraliser les résultats obtenus pour le cas sinusoïdal.

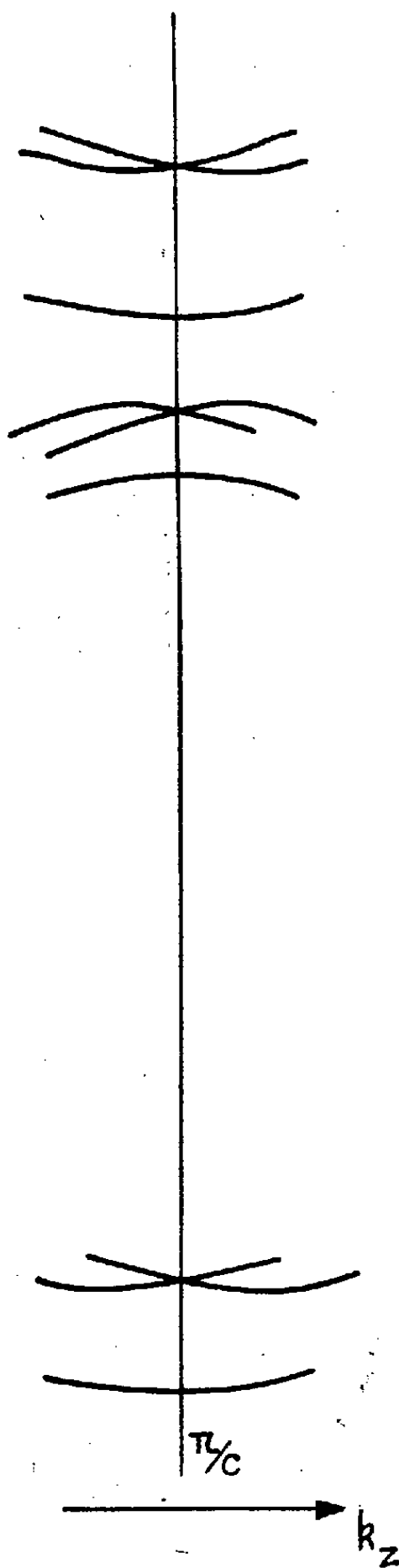
On peut étendre les résultats précédents au théorème de Babinet ⁽¹⁸⁾. D'après l'expression des champs, il est facile de vérifier que, si la solution est valable pour l'un des cas, elle l'est également pour l'autre.

- (1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2182.
- (2) J. MEIXNER et U. FRITZE, *Z. angew. Phys.*, 1, 1949, p. 535.
- (3) TH. VOGEL, *Les fonctions orthogonales dans les problèmes aux limites de la Physique mathématique*, C. É. M. A., éd. C. N. R. S., 1953, p. 9.
- (4) P. FRANK et R. VON MISES, *Die differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik*, 2^e éd., p. 803-808.
- (5) T. S. BROMWICH, *Phil. Mag.*, 38, 1919, p. 143.
- (6) F. BORGNIS, *Ann. Phys.*, 35, 1939, p. 359.
- (7) L. DE BROGLIE, *Problèmes de propagations guidées des ondes électromagnétiques*, chap. I, § 5 : *Les fonctions U de Borgnis*.
- (8) A. ANGOT, *Compléments de Mathématiques*, 3^e éd., 1957; *Recherche des solutions de Maxwell par la méthode de Bromwich*, § 6.3.13, p. 329.
- (9) W. ANDREJEWSKI, *Thèse*, Aix-la-Chapelle, 8 février 1952, p. 41, § 252 : *Die Lösung des Beugungsproblems von Möglich*.
- (10) J. A. STRATTON, *Electromagnetic Theory*, 1^{re} éd., *Uniqueness of solution*, p. 486, § 9.2.
- (11) LORD RAYLEIGH, *Scientific papers*, 4, 1903, p. 288.
- (12) A. RUBINOWICZ, *Phys. Z.*, 27, 1926, p. 707-710.
- (13) C. J. BOUWKAMP, *Physica*, 12, 1946, p. 467.
- (14) J. MEIXNER, *Ann. Phys.*, 6, 1949, p. 2-9.
- (15) A. SOMMERFELD, *Math. Ann.*, 47, 1896, p. 317; FRANK et VON MISES, *ibid.*, p. 808-856.
- (16) S. O. RICE, *Bell Syst. Techn. J.*, 33, n° 2, 1954, p. 417-504.
- (17) P. POINCELOT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3418.
- (18) P. POINCELOT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2312.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur la structure de bandes de tellure.*

Note (*) rectificative de M. **ALEXANDRE PIRES DE CARVALHO**,
présentée par M. Louis de Broglie.

Il a été constaté qu'à la figure accompagnant la Note publiée sous le même titre le 9 février 1959, p. 779, doit être substituée la figure ci-dessous.



(*) Séance du 10 août 1959.

LUMINESCENCE. — *Dosimètre radioluminescent*. Note de MM. **LUCIEN MALLET** et **HENRI CONSTANS**, présentée par M. Armand de Gramont.

L'appareil présenté repose sur l'effet de luminescence produit par les radiations de haute énergie dans les milieux transparents organiques. Il est destiné plus spécialement aux recherches de Radiobiologie et aux mesures d'intensité des rayonnements γ dans les tissus vivants ou leurs équivalents.

Pour mesurer les rayonnements d'une grande étendue, en énergie, émis :

1° par les corps radioactifs naturels;

2° par les corps radioactifs artificiels, dits radioisotopes, on a généralement recours aux instruments des types : ionomètres, compteurs de particules (Geiger-Müller) utilisant les effets d'ionisation obtenus sous l'influence des radiations diverses et soumis aux potentiels de sources électriques extérieures.

Les réponses aux énergies reçues impliquent une certaine inertie, un temps mort, des conditions de durée de parcours ioniques relativement longues; elles sont subordonnées, dans une certaine mesure, aux conditions de température et surtout les réponses sont équivalentes quelle que soit l'énergie de la particule envisagée. Enfin, pour les hautes énergies telles que les rayons γ , le rendement quantique est faible.

Pour palier à ces divers inconvénients et plus spécialement dans le but de recherches biologiques et médicales nous avons pensé utiliser l'effet Mallet ⁽¹⁾ déjà employé à d'autres fins dans de nombreux appareils de mesures des rayonnements et répondant aux conditions physiques de la luminescence énoncées par Frank et Tamm.

L'appareil comporte un *milieu transparent* organique en matière plastique de petit volume transmettant les impulsions lumineuses à une vitesse de l'ordre de 10^{-10} s ⁽²⁾. Le *conducteur de lumière* est de forme tubulaire. La paroi interne en est soigneusement polie.

Dans les applications de Radiobiologie médicale, par exemple, le milieu luminescent organique est placé à une des extrémités du tube; il a 1 cm de diamètre et 2 cm de longueur et est constitué par un styrène monomère polymérisé de $n = 1.606$.

Le conducteur de lumière a 30 cm de long et 1 cm de diamètre intérieur. L'enregistrement de la luminescence se fait à l'aide d'un photomultiplicateur dont la photocathode perçoit les impulsions.

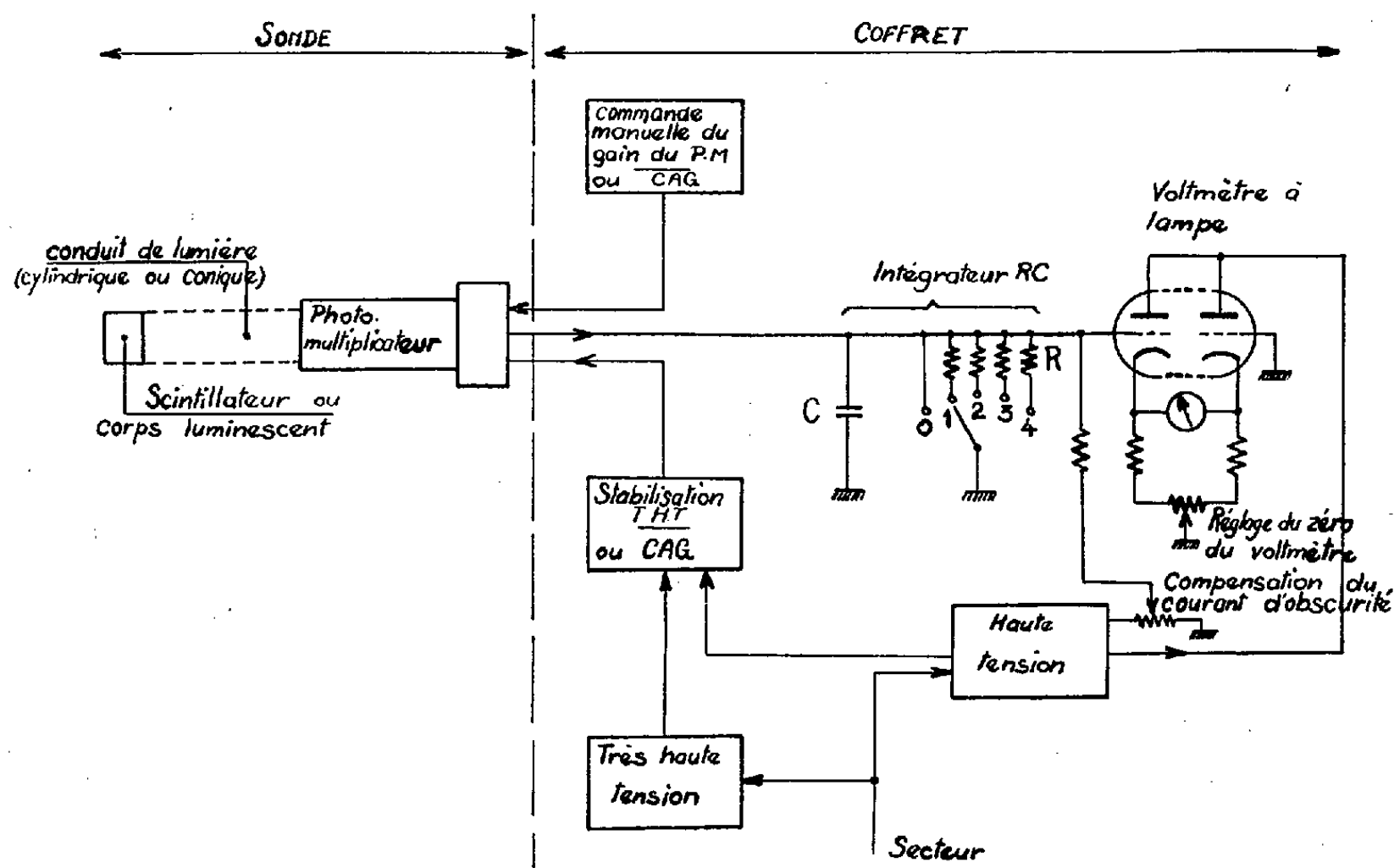
Ce photomultiplicateur comporte 10 étages; il est choisi d'un diamètre convenable pour capter le maximum de lumière du milieu luminescent excité par les radiations à mesurer. La réponse est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-8}$ s.

La photocathode peut être en substance transparente aux rayonnements ultraviolets de très courte longueur d'onde ou semi-transparente et sensible seulement aux rayons visibles.

Le photomultiplicateur est placé dans un étui métallique ménageant un espace annulaire. Il est fermé par un couvercle vissé ou ajusté; le tout peut être enfermé dans un blindage opaque à certaines radiations dans l'intention d'éviter des effets parasites.

Le couvercle de l'étui se prolonge par le conducteur de lumière sur lequel il est soigneusement ajusté.

Appareil intégrateur. — La mesure du courant produit par le photomultiplicateur se fait, dans l'exemple présenté, à l'aide d'un circuit intégrateur associé à un montage en pont.



L'appareil peut fonctionner : soit en intensimètre pour un rayonnement donné, soit en quantitomètre pour divers rayonnements, soit pour des mesures d'intensité à l'aide d'un circuit de comptage.

Il peut fonctionner en prétemps et en prédose et par un signal lumineux sonore ou par cadran, indiquer l'énergie reçue.

La tension existant aux bornes de ce circuit est à la fois proportionnelle au nombre de chocs par seconde donc à l'intensité du rayonnement, et à l'amplitude des impulsions, donc à l'énergie des particules.

On a donc

$$V = k E_{\text{MeV}} I_{\text{curies}}.$$

Cette tension déséquilibre le voltmètre à lampe et provoque le passage d'un courant dans le microampèremètre. Ce courant étant proportionnel au produit $E_{\text{MeV}} I_{\text{curies}}$ le cadran peut donc être directement gradué en R/h, R/mn, mR/h, mR/mn, etc.

Le dosimètre présente quatre sensibilités dans l'exemple présenté. Il

permet d'analyser le rayonnement dans un rapport à 1 à 250; depuis quelques microcuries jusqu'à plusieurs centaines de curies.

La sensibilité de l'appareil peut être encore modifiée en faisant varier le gain du photomultiplicateur.

L'utilisation du milieu luminescent à des distances canalisées plus ou moins près du photomultiplicateur permet encore à cet instrument de varier aussi la sensibilité.

L'intégration radiophotométrique basée sur les effets de luminescence Mallet rend possible la mesure d'une gamme très étendue de radiations depuis 250 keV jusqu'à des mégaélectrons-volts. Il présente donc un éventail de sensibilité très étendue.

Les réponses sont très rapides; la durée de l'effet lumineux sur le photomultiplicateur est déterminée par le temps de transit des particules et des rayons lumineux. Sa rapidité, sa fidélité sont beaucoup plus grandes que celles des enregistreurs à compteur Geiger-Müller.

(¹) L. MALLET, *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 274; 187, 1928, p. 222; 188, 1929, p. 445.

(²) On peut y incorporer un changeur de fréquence fluorescent, le terphényltétraphénylbutadiène, qui double le rendement lumineux; mais l'impulsion lumineuse est ralentie (10^{-7} s).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relation entre les pentes au point d'eutexie d'un diagramme binaire et les chaleurs latentes de fusion des constituants lorsqu'il existe une certaine miscibilité en phase solide.* Note (*) de M. **RAOUL HAGÈGE**, transmise par M. Francis Perrin.

L'on étudie ce que devient la relation entre les pentes au point d'eutexie d'un diagramme binaire du type le plus simple et les chaleurs de fusion des constituants du mélange quand existe une légère miscibilité à l'état solide. Des exemples d'alliages métalliques sont discutés.

Nous avons montré dans une précédente Note (1) que, pour les mélanges binaires laissant déposer des *solides purs*, il existe une relation entre les pentes des liquidus au point d'eutexie et les chaleurs de fusion des constituants purs. Nous examinons ci-dessous ce que devient cette relation lorsqu'il existe une certaine miscibilité à l'état solide.

Reprenant les mêmes notations et affectant de l'exposant prime les grandeurs qui se rapportent aux solides, tout déplacement virtuel de l'équilibre satisfait à la relation

$$d \log \frac{a_1}{a'_1} = \frac{L_1}{RT^2} dT.$$

Si nous prenons T comme variable principale, à toute variation dT de la température correspond une variation dx de solubilité le long du liquidus et une variation dx' de solubilité le long du solidus. Cela nous conduit à écrire

$$\left(\frac{\partial \log a_1}{\partial x} \right)_T dx + \left(\frac{\partial \log a_1}{\partial T} \right)_x dT - \left(\frac{\partial \log a'_1}{\partial x'} \right)_T dx' - \left(\frac{\partial \log a'_1}{\partial T} \right)_{x'} dT = \frac{h_1^0 - h'_1{}^0}{RT^2} dT,$$

d'où, en tenant de la relation bien connue $\partial \log a / \partial T = (h - h^0) / RT^2$:

$$\left(\frac{\partial \log a_1}{\partial x} \right)_T dx - \left(\frac{\partial \log a'_1}{\partial x'} \right)_T dx' = \frac{h_1 - h'_1}{RT^2} dT,$$

relation dans laquelle $h_1 - h'_1 = \Lambda_1$ représente la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer une mole du corps 1 de la phase solide à la phase liquide à la température considérée. Plaçons-nous à la température de l'eutectique ($T = T_e$) et désignons par α la pente du liquidus au point d'eutexie et α' la pente du solidus au point correspondant du côté du corps 1, il vient

$$(1) \quad \left(\frac{\partial \log a_1}{\partial x} \right)_{T=T_e} - \left(\frac{\partial \log a'_1}{\partial x'} \right)_{T=T_e} \frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{\Lambda_1}{RT_e^2} \alpha.$$

On obtient de même, du côté du corps 2,

$$(2) \quad \left(\frac{\partial \log a_2}{\partial y} \right)_{T=T_e} - \left(\frac{\partial \log a'_2}{\partial y'} \right)_{T=T_e} \frac{\beta}{\beta'} = \frac{\Lambda_2}{RT_e^2} \beta,$$

y et y' représentant les solubilités respectives en phase liquide et solide en partant de 2 pur. Quant à β et β' , ce sont les pentes respectives du liquidus et du solidus relatifs au corps 2, en les points de ces courbes situés sur le palier eutectique.

La relation de Gibbs-Duhem appliquée à la solution de titre eutectique à $T = T_e$ se traduit par l'équation

$$N_{1e} \left(\frac{\partial \log a_1}{\partial x} \right)_{T_e} - N_{2e} \left(\frac{\partial \log a_2}{\partial y} \right)_{T_e} = 0,$$

d'où, en tenant compte de (1) et (2), la relation rigoureuse et générale

$$\alpha N_{1e} \Lambda_1 \left[1 + \frac{RT_e^2}{\Lambda_1 \alpha'} \left(\frac{\partial \log a'_1}{\partial x'} \right)_{T=T_e} \right] = \beta N_{2e} \Lambda_2 \left[1 + \frac{RT_e^2}{\Lambda_2 \beta'} \left(\frac{\partial \log a'_2}{\partial y'} \right)_{T=T_e} \right].$$

Faisons maintenant l'hypothèse que les solutions solides et liquide sont régulières pour les titres correspondants à la température eutectique. Dès lors, on peut calculer Λ_1 et Λ_2 , de sorte que la relation devient

$$\frac{\beta}{\alpha} \frac{N_{2e}}{N_{1e}} = \frac{\frac{L_1}{T_1} - R \log \frac{N_{1e}}{N'_{1e}} + \frac{RT_e}{\alpha'} \left(\frac{\partial \log a'_1}{\partial x'} \right)_{T_e}}{\frac{L_2}{T_2} - R \log \frac{N_{2e}}{N'_{2e}} + \frac{RT_e}{\beta'} \left(\frac{\partial \log a'_2}{\partial y'} \right)_{T_e}}.$$

Il reste deux dérivées partielles qui n'interviennent que dans des termes correctifs. Pour les évaluer, nous avons essayé l'une ou l'autre des deux hypothèses suivantes.

Première hypothèse. — Chaque solution solide est idéale.

Nous confondons titres et activités, de sorte que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \log a'_2}{\partial x'} \right)_{T_e} &= - \frac{1}{2,3} \frac{1}{1 - \varepsilon_2}, \\ \left(\frac{\partial \log a'_2}{\partial y'} \right)_{T_e} &= - \frac{1}{2,3} \frac{1}{1 - \varepsilon_1}, \end{aligned}$$

où ε_1 et ε_2 sont les solubilités respectives de chacun des corps 1 et 2 dans l'autre, à l'état solide, et pour $T = T_e$. Si bien que, finalement,

$$(3) \quad \frac{\beta}{\alpha} \frac{N_{2e}}{N_{1e}} = \frac{\frac{L_1}{T_1} - R \log \frac{N_{1e}}{1 - \varepsilon_2} - \frac{1}{1 - \varepsilon_2} \frac{R_1 T_e}{\alpha'}}{\frac{L_2}{T_2} - R \log \frac{N_{2e}}{1 - \varepsilon_1} - \frac{1}{1 - \varepsilon_1} \frac{R_1 T_e}{\beta'}}.$$

Quand on ne tient pas compte de la miscibilité en phase solide, on trouve

$$\frac{\beta}{\alpha} \frac{N_{2e}}{N_{1e}} = \frac{\frac{L_1}{T_1} - R \log N_{1e}}{\frac{L_2}{T_2} - R \log N_{2e}}.$$

Ce sont donc les quantités $1/\alpha'$ et $1/\beta'$ qui jouent un rôle déterminant : même si ε_1 et ε_2 sont très petits les « termes correctifs » deviennent impor-

tants si les pentes en question ne sont pas très grandes. Nous en concluons que, même si les solutions solides sont très peu étendues, la formule (3) ne peut servir à calculer une chaleur de fusion en fonction de l'autre si par ailleurs on ne connaît pas les solidus avec précision.

Deuxième hypothèse. — La solution solide unique hypothétique, qui existerait au-dessus de la température critique de démixtion si celle-ci était inférieure à la température eutectique, est strictement régulière. La courbe de démixtion est alors symétrique; les résultats obtenus devront donc être d'autant plus approchés que les deux solutions solides auront des étendues plus voisines.

Dans ce cas, on peut calculer complètement les deux dérivées partielles nécessaires:

Dans ce deuxième cas où les solidus, plus importants, sont mieux connus, nous avons les exemples suivants :

Exemples : Sn—Pb. — Nous avons utilisé les études de Stockdale ⁽²⁾. Le diagramme fournit

$$\frac{\beta}{\alpha} \frac{N_{2e}}{N_{1e}} = 0,883.$$

Si nous ne tenons pas compte de la solubilité en phase solide nous trouvons que le second membre de la formule vaut 0,827. Nous trouvons 0,871 avec solutions solides.

Ag—Cu. — Le diagramme de Heycock et Neville ⁽³⁾ nous donne

$$\frac{\beta}{\alpha} \frac{N_{2e}}{N_{1e}} = 1,882.$$

Sans solutions solides le second membre vaut 0,804.

Avec les solutions solides-régulières, 0,845.

Le second résultat n'est pas beaucoup plus précis. Il semble nécessaire d'avoir un liquidus plus précis au voisinage de l'eutectique.

Al—Ge. — Dans ce cas, on connaît le liquidus avec une assez bonne précision mais les solidus sont très mal connus. On peut alors essayer de préciser les pentes extrêmes aux solidus en supposant connues les solubilités limites. On trouve ainsi que β' devrait être égal à -100° mole si l'on admet que le solidus du côté riche en Al est rectiligne ⁽⁴⁾.

Conclusion. — La formule est plutôt intéressante dans le cas où les deux chaleurs de fusion sont connues, soit pour préciser les solidus, soit pour évaluer les dérivées partielles des activités en phase solide par rapport aux titres.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

(1) *Chimie physique*, 248, 2339-2341 (même auteur).

(2) STOCKDALE, *J. Inst. Metals*, 43, 1930, p. 193-211.

(3) C. T. HEYCOCK et P. H. NEVILLE, *Phil. Trans. Roy Soc. London*, A 189, 1937, p. 32-36 et 57-58.

(4) HANSEN, *The Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill, 1958, p. 97.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur des fragments de coquilles d'œufs fossiles de l'Éocène de Basse-Provence*. Note de MM. **RAYMOND DUGHI** et **FRANÇOIS SIRUGUE**, présentée par M. Roger Heim.

Certains de ces fragments furent recueillis dès octobre 1957 par M. Philippe Biro sur une butte marno-gréseuse appartenant au Thanétien, près de la ferme de Saint-Maurin dans le synclinal de Rians. Ce sont des plaques d'un à plusieurs centimètres carrés, à courbure un peu plus accentuée que celle des œufs d'autruche, épaisses de 1,3 à 1,9 mm avec un maximum de fréquence sur 1,6 mm, montrant de fines têtes de mammilles à la face interne, à face externe presque lisse, pourvue de pores punctiformes isolés ou plus souvent disposés en lignes droites ou sinueuses de 1 à 1,5 mm, et aussi en Y ou en X. La cassure montre une couche mammillaire réduite et une couche spongieuse développée. D'autres fragments, très abondants, ont été trouvés en 1958-1959 dans le bassin d'Aix, au niveau des marnes rouges du Thanétien du Cengle, de Saint-Antonin à 2 km vers l'Est au Nord de la D 17, et au niveau des marnes rouges du bombement lutétien du Cengle au voisinage des fermes de Bayle et de l'Étang. Ces mêmes fragments se rencontrent aussi en divers points du Var ⁽¹⁾. Ils se distinguent des précédents par divers caractères : une moindre courbure (un œuf sectionné indique des dimensions de 24 × 10 cm); une plus forte épaisseur variant de 1,5 à 3,5 mm avec trois maximums sur 2,1, 2,4 et 2,7 mm; une ornementation externe, ou absente, ou plus souvent composée, soit de fortes papilles rondes ou subpolygonaux, soit de papilles moins élevées et de contours divers, soit de collines sinueuses parallèles à sommet arrondi ou plus ou moins aigu, ces types étant reliés par des transitions; des pores dessinant des figures un peu plus grandes et parfois confondus en fentes.

Les coquilles dures des Sauropsidés sont essentiellement constituées de grands cristaux allongés qui les traversent souvent de part en part (piliers-cristaux). Ces cristaux formés de calcite, à l'exception de ceux des Tortues, se caractérisent en général, non par leur forme, mais par leurs directions N_g et N_p , cette dernière étant toujours radiale; ils contiennent des inclusions organiques et gazeuses, radiales et tangentielles, lesquelles ont visiblement présidé à leur accroissement à partir des solutions minérales sécrétées par l'oviducte. Issus de sphérolites nés d'un centre dans la membrane coquillière, ils grandissent vers l'extérieur suivant un secteur sphérique que W. J. Schmidt ⁽²⁾ considère comme l'unité structurale de la coquille (*Schalenbaustein*), dont la partie interne, à cristaux divergents, répond, y compris la calotte basale, à la mammille des auteurs, et la partie externe, composée des cristaux centraux élargis, constitue une couche palissadique (couche spongieuse). Cette conception s'applique aux œufs des Tortues, des Crocodiles et des Dinosaures du bassin d'Aix ⁽³⁾, où le secteur sphérique originaire de la calotte basale est assimilable à une grande mammille et conserve son unité dans toute la coquille, mais elle convient mal aux Oiseaux, chez lesquels les piliers-cristaux ne sont plus groupés en unités distinctes dans la couche spongieuse, et même, dans certains cas, s'y incurvent, s'y effilochent et disparaissent dans une masse de petits cristaux sans orientation définie,

comme on peut aisément le constater (nicols croisés, teinte sensible de gypse) chez *Psammornis* (⁴). Le problème histologico-physiologique encore sans solution est de savoir comment la matrix provoque la formation des sphérolites, limite leur croissance à un secteur sphérique hors de la membrane coquillière, guide la configuration des piliers cristaux, ainsi que le trajet des canaux aérifères.

A la lumière de ces notions, les fragments de coquille de l'Éocène s'éloignent nettement des œufs de Dinosaures du Crétacé supérieur de Provence. Ils laissent distinguer une couche mammillaire et une couche spongieuse, et les piliers-cristaux de celle-ci ne sont ni groupés en unités distinctes, ni régulièrement disposés (on n'observe pas de croix noires dans les coupes tangentielles), et ne présentent pas de sections transversales de forme géométrique, mais des contours irréguliers et crénelés rappelant des sutures crâniennes (solidité de la coquille). Les fines lignes d'inclusions tangentielles, concentriques sur toute l'épaisseur de la coquille dans chaque mammille des œufs de Dinosaures, sont ici concentriques dans les mammilles, mais horizontales dans la couche spongieuse, comme chez les œufs des Oiseaux. Les inclusions radiales sont beaucoup plus marquées : dans chaque mammille, c'est une gerbe de granulations fines et denses dont les jets représentent chacun la matrix centrale d'un pilier-cristal, laquelle est d'abord très mince puis s'épaissit peu à peu vers l'extrémité supérieure de la mammille, offrant alors une section généralement triangulaire (figures en triangles); dans chaque cristal de la couche spongieuse, ce sont des inclusions plus grossières, plus rares et souvent étirées vers l'extérieur. Dans la couche spongieuse, les canaux aérifères se divisent en branches dans un ou deux plans différents, pour aller s'ouvrir entre les ornements de la coquille parfois confondus en une fente.

Nous avons pu discerner quatre groupes de coquilles : 1° les coquilles de Saint-Maurin, pourvues sur la couche spongieuse d'une couche inégale de prismes cristallins sans correspondance avec les piliers-cristaux sous-jacents; 2° des coquilles à piliers-cristaux tous de direction radiale, à mammilles relativement grandes (par exemple : hauteur 525 μ , plus grand diamètre 300-315 μ , pour une coquille épaisse de 2,6 mm), sans ornements ou à papilles plus ou moins allongées, non parallèles; 3° des coquilles à piliers-cristaux tous de direction radiale, à mammilles plus petites (par exemple : 195-210 μ , 130-225 μ , pour une coquille de 2,4 mm), sans ornements; 4° de nombreuses coquilles à piliers-cristaux effilochés et incurvés vers le sommet des ornements dans la région supérieure de la couche spongieuse, à mammilles moyennes (par exemple : 300-315 μ , 150-165 μ , pour une coquille de 2,7 mm), à ornementation en fortes papilles isolées ou en collines parallèles ou non.

Ces œufs rappellent ceux des Ratites, en particulier des Dinornithiformes et des Aepyornithiformes, par leurs dimensions et par leurs canaux aérifères; ils s'en éloignent par leur ornementation et par le rapport beaucoup plus faible de la hauteur des mammilles à l'épaisseur de la coquille ($1/12$ à $1/9$ au lieu de $1/5$ pour *Struthio* et *Dinornis*, $1/6$ pour *Aepyornis*, $1/3$ pour *Psammornis*). A ce dernier point de vue, ils se rapprochent de ceux des Carinates, et s'il n'était bien difficile de se prononcer en l'absence d'ossements, on serait tenté de les attribuer aux Gastornithidés de l'Éocène de l'Europe (⁵).

(¹) Nous avons été aidés dans nos recherches par MM. A. Billerey, F. Ducos, G. Laurent, P. Thomas, F. Touraine, Dr E. Vincent.

(²) *Ber. d. Oberhess. Gesell. f. Nat. u. Heilk. zu Giessen. N. F.*, Naturwiss. Abt., 28, 1957, p. 82-108.

(³) *C. R. Congrès des Soc. sav.*, Aix-en-Provence, 1958, p. 183-204.

(⁴) Le *Psammornis* examiné provient des marnes pontiennes à *Helix tissoti* du Sud tunisien (Dr E. G. Gobert).

(⁵) L'ornementation, les canaux aérifères et la structure générale de la coquille rapprochent les œufs de l'Éocène de Provence des œufs de Sabarakh Usu (Mongolie extérieure) attribués à *Protoceratops*, mais ces derniers se font remarquer par l'orientation désordonnée des cristaux de calcite de leurs mammilles très serrées. Les Cératopsiens ont-ils pondu des œufs voisins de ceux des Carinates ?

(Musée d'Histoire naturelle, Aix-en-Provence.)

ANATOMIE COMPARÉE. — *L'occlusion de la fossa subarcuata.*

Note de MM. **ANTOINE DELATTRE** et **RAPHAËL FENART**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de l'avènement de la station debout, se produit l'occlusion de l'orifice de la fossa subarcuata, en relation avec le mouvement rotatoire de la tente du cervelet.

L'orifice de la fossa, cerclé par le canal semi-circulaire supérieur, donne accès à une logette osseuse, occupée chez la plupart des Quadrupèdes par le paraflocculus. Sur le rocher des grands Anthropomorphes et de l'Homme, la cavité est réduite à un simple canal appelé antro-cérébelleux, pétromastoïdien, ou canaliculus subarcuatus débouchant par un pertuis étroit de forme variable, sur la face postéro-supérieure du rocher.

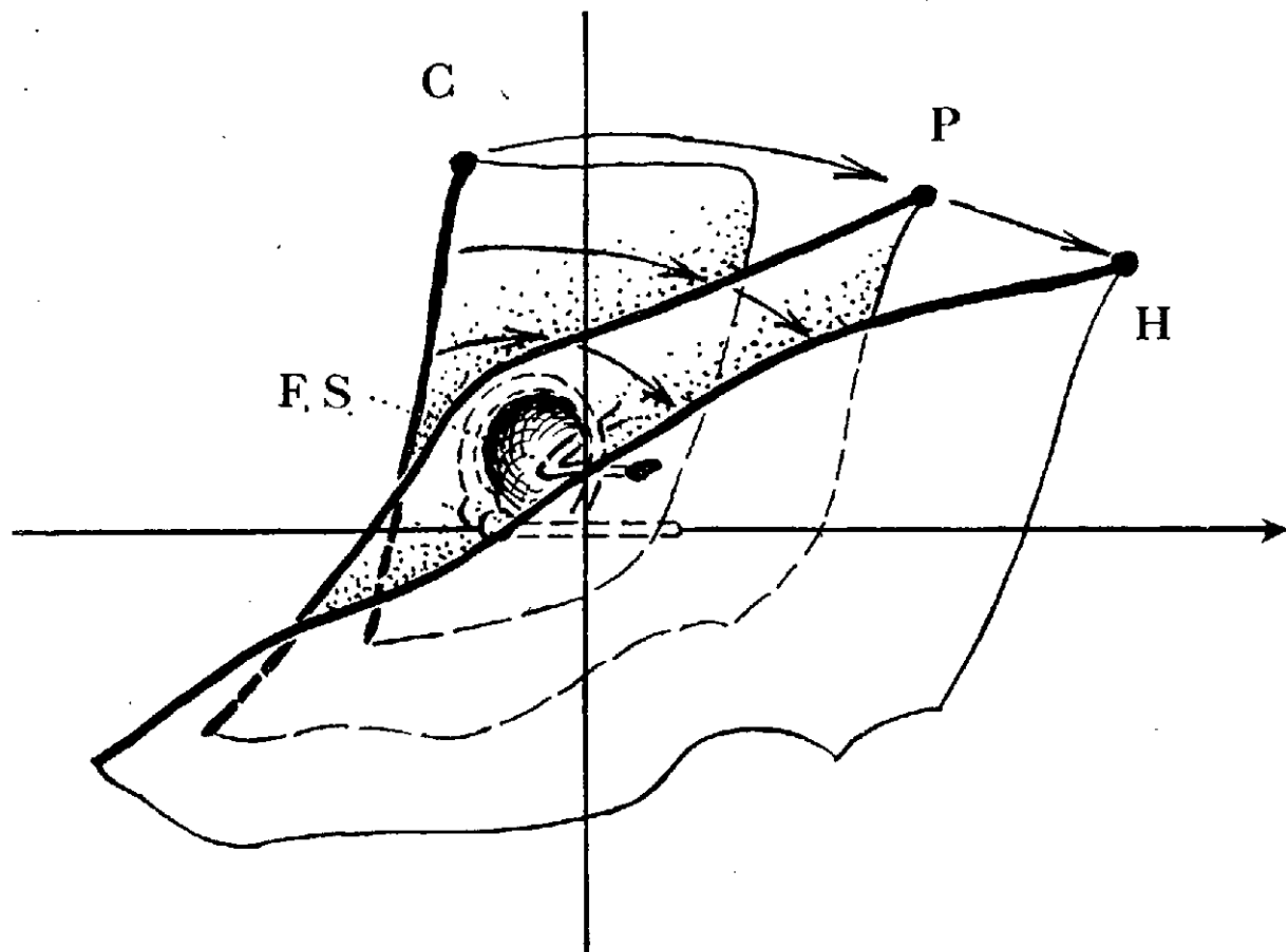


Fig. 1.

Cette transformation morphologique curieuse est liée à la rotation du rocher, déterminée elle-même par la rotation de toute la loge cérébelleuse autour de l'axe vestibien — axe unissant les centres des boucles des canaux semi-circulaires horizontaux. Lors de l'acquisition de la station érigée du corps les deux rochers tournent autour de l'axe vestibien. Ils sont entraînés par leur solide articulation avec les processus jugulaires de l'occipital, par leur union avec les pariétaux, et aussi par la traction de la tente du cervelet. Durant ces mouvements les canaux semi-circulaires horizontaux et supérieurs gardent leur position immuable au centre des rochers.

La tente du cervelet, souvent ossifiée chez les Mammifères (Carnivores) s'insère chez ceux-ci sur la face endocrânienne des rochers près de leur bord antérieur.

L'origine de la fossa subarcuata est donc derrière la tente et s'ouvre dans la loge cérébelleuse du crâne.

Au cours du développement évolutif du crâne, tout se passe comme si la tente du cervelet attirait en arrière son insertion osseuse (*fig. 1*). La ligne d'insertion se déplace et en sa position définitive humaine, la tente s'attache sur le bord supérieur du rocher.

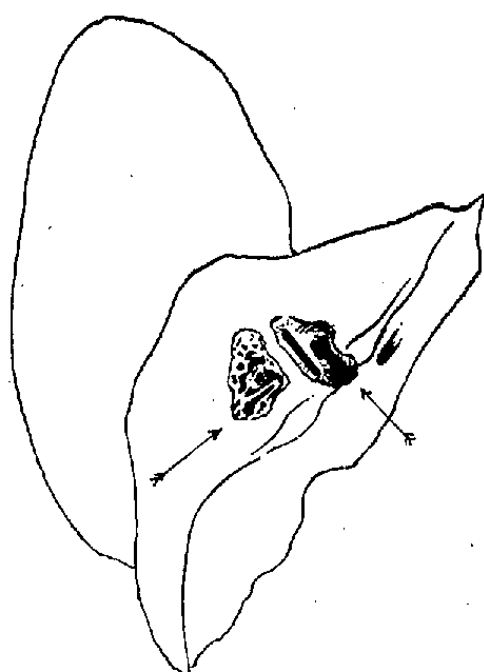


Fig. 2.

Ce glissement osseux a obturé l'orifice de la fossa, et, par suite de ce mouvement autour des canaux horizontaux supérieurs immobiles, l'entrée de la fossa subarcuata est reportée très en arrière. Un étroit canal d'accès de nouvelle formation prend naissance, coudé à angle droit sur la direction constante de la fossa subarcuata primitive, qui persiste à l'état de vestige (*fig. 2*).

Le paraflocculus ne peut plus occuper sa loge osseuse; en effet, la fossa subarcuata est fermée, mais, si l'orifice existait, il s'ouvrirait non plus dans la loge cérébelleuse mais en avant de la tente du cervelet, en regard des circonvolutions temporales du cerveau.

(Laboratoire de Crâniologie comparée,
Faculté libre de Médecine de Lille.)

CYTOLOGIE. — *Observations sur l'ultrastructure de la jonction musculo-tendineuse*. Note (*) de M. RENÉ COUTEAUX, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

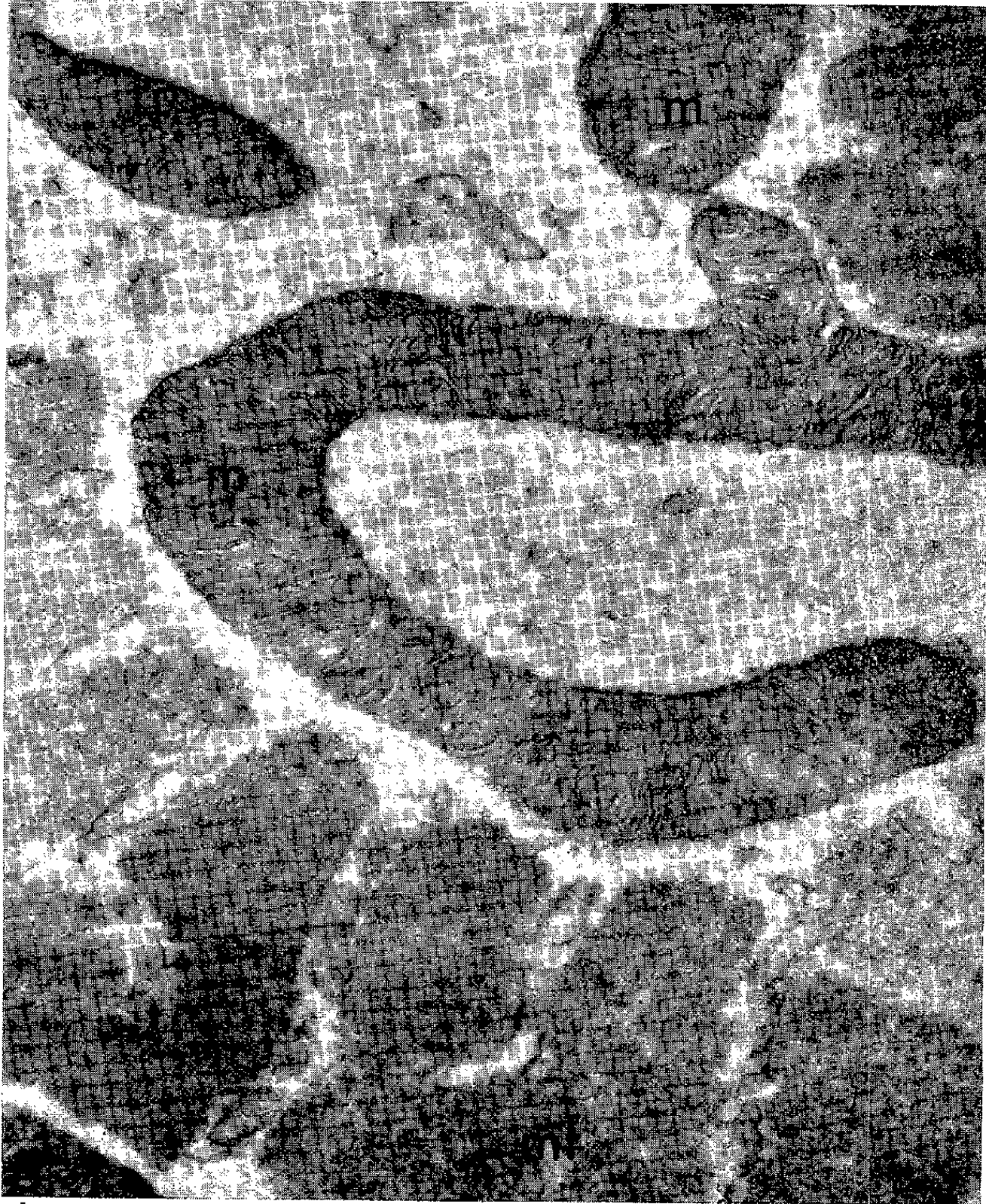
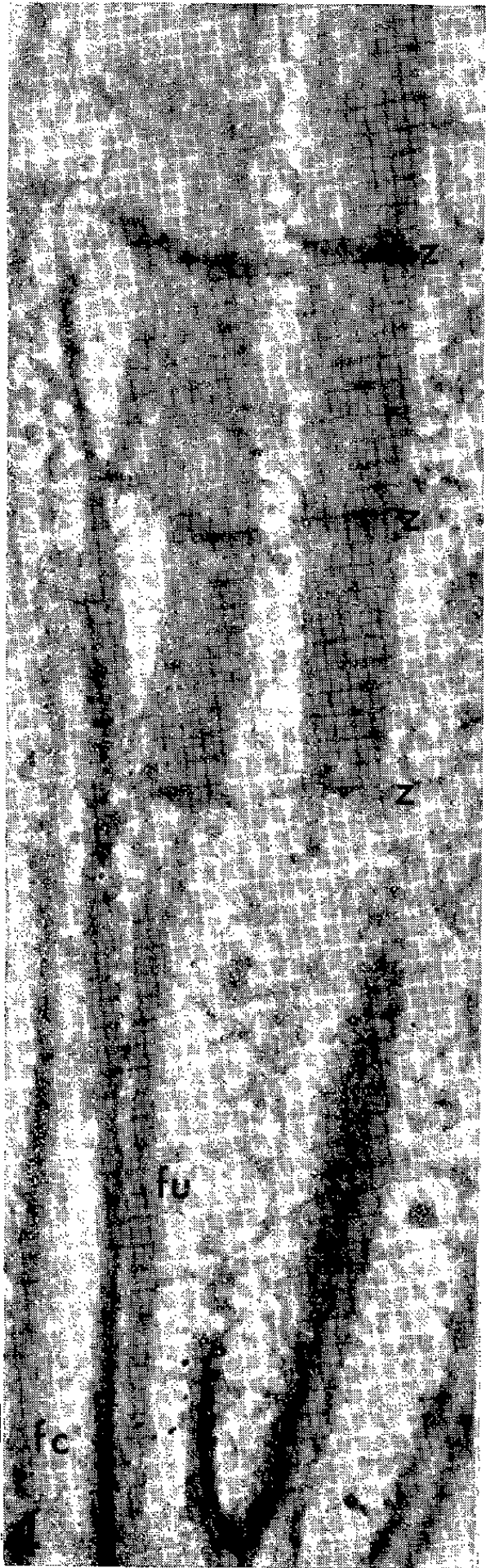
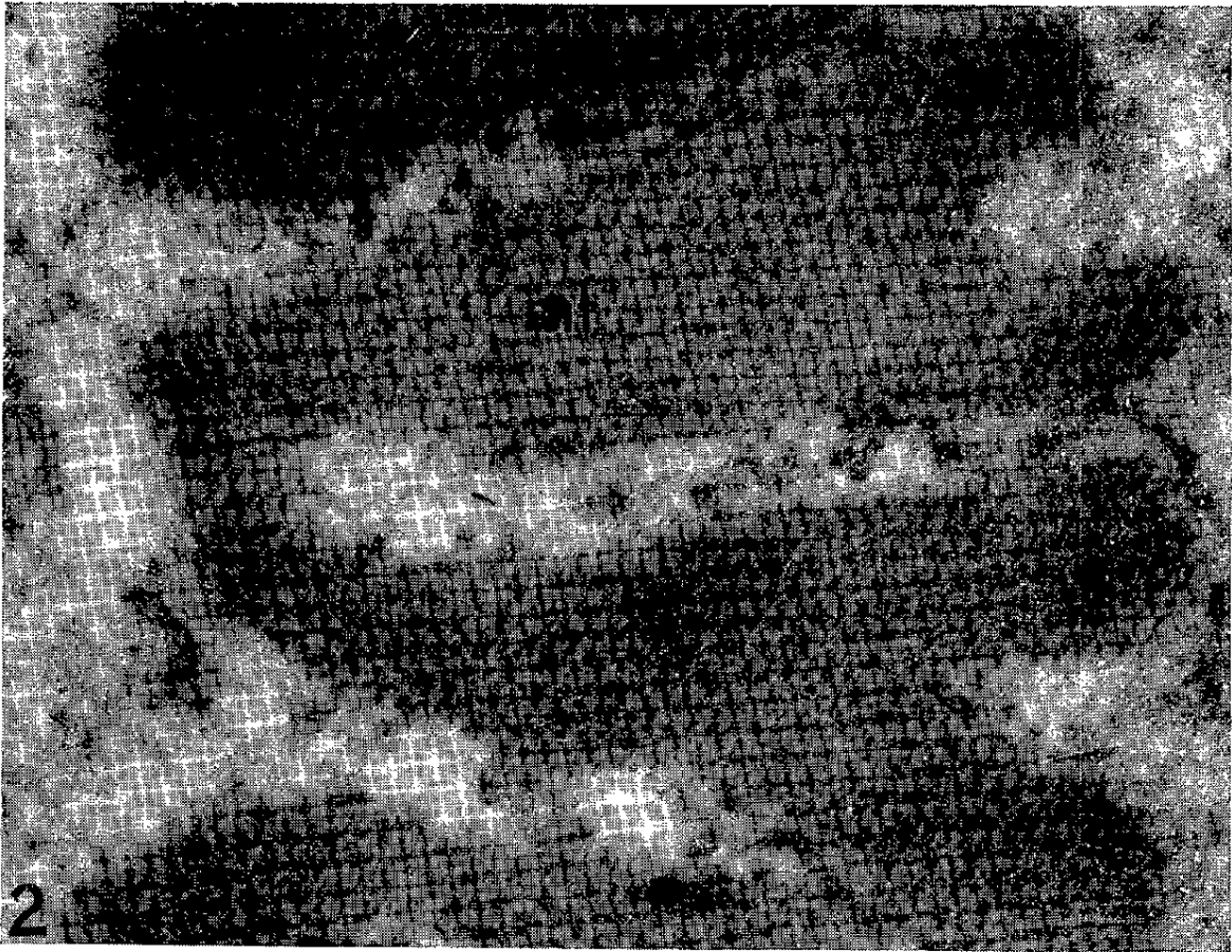
L'étude au microscope électronique de muscles de l'Hippocampe montre que les sarcomères terminaux s'attachent par l'intermédiaire d'un système de filaments unitifs à des zones spécialisées de la surface du sarcoplasme, où s'attachent également des fibrilles tendineuses. Ces zones siègent surtout au niveau des nombreuses cryptes résultant de l'invagination de la membrane sarcoplasmique.

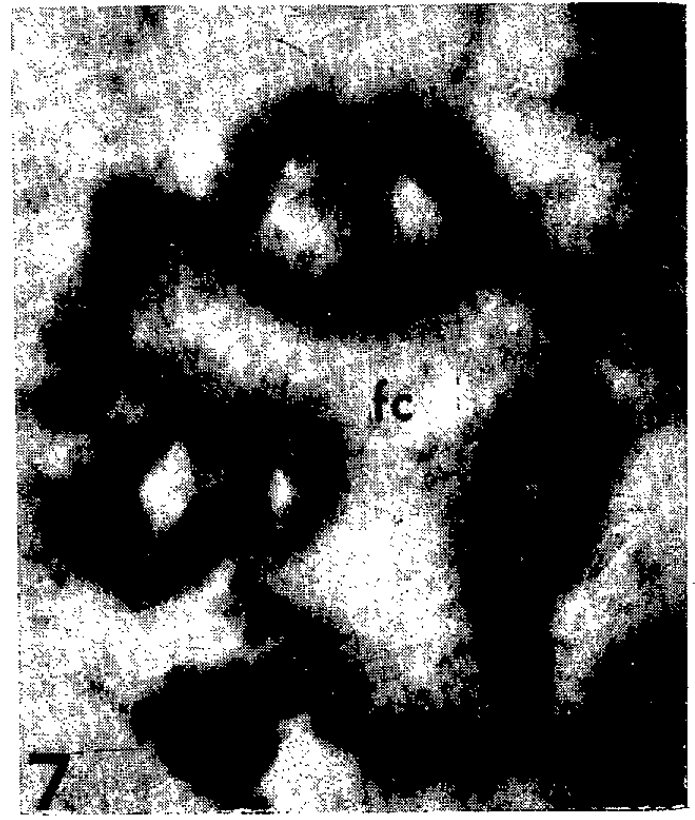
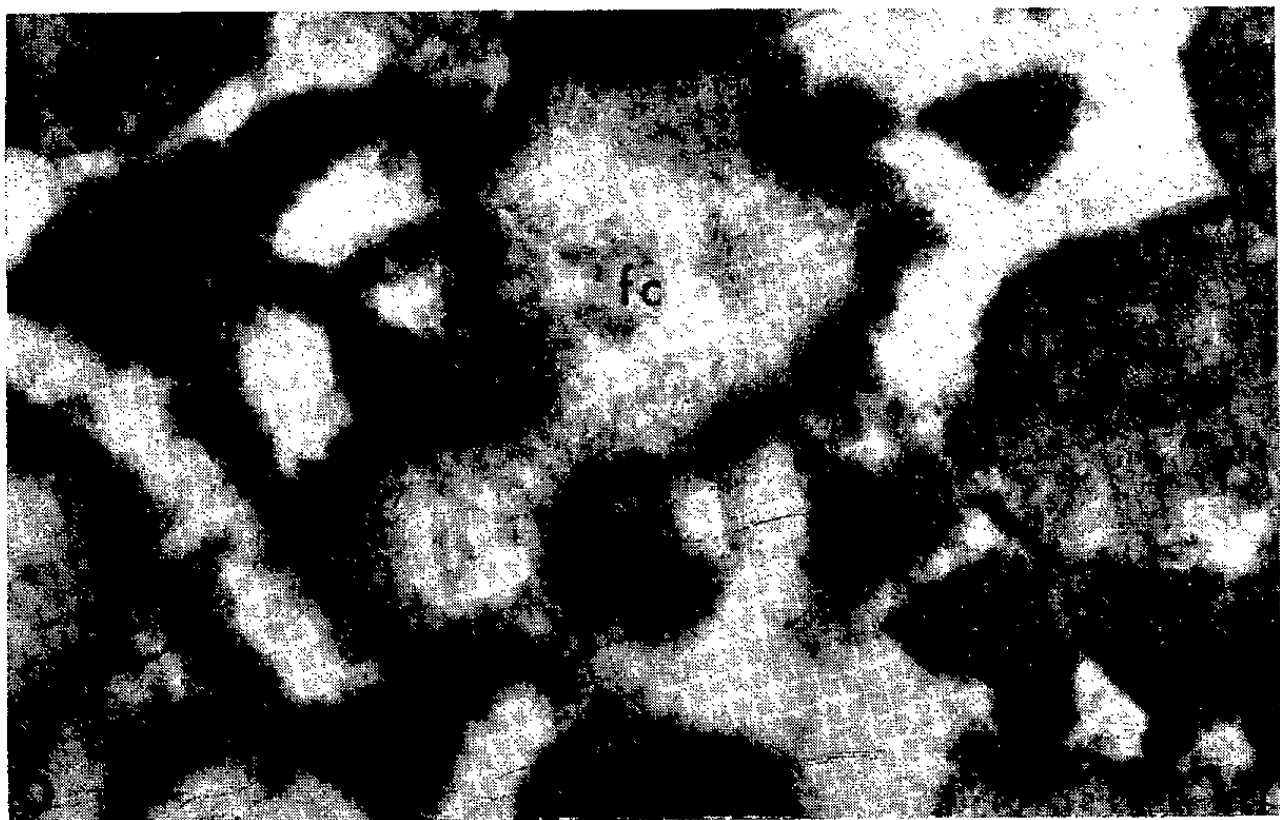
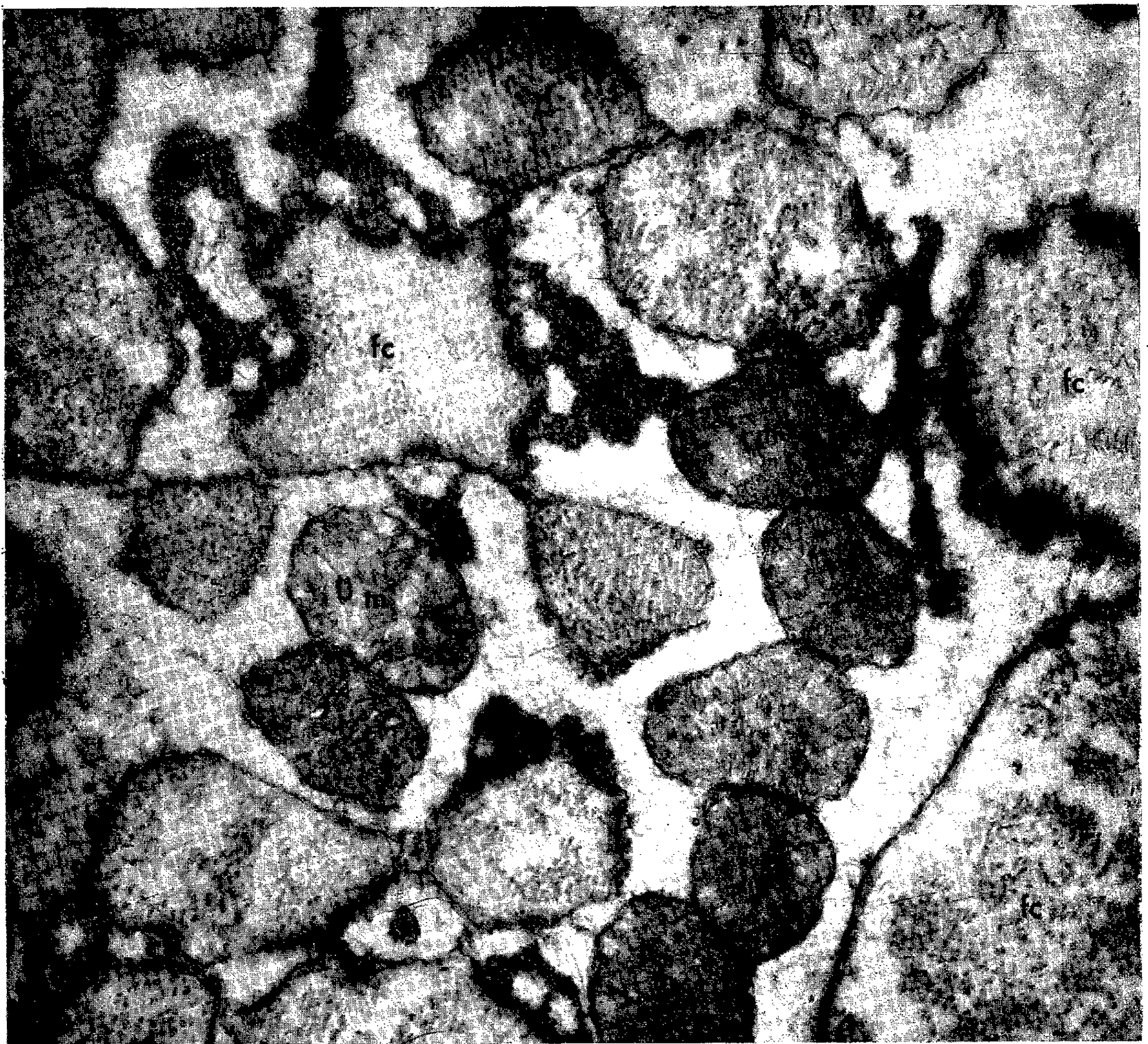
La plupart des données dont nous disposons aujourd'hui sur l'ultrastructure de la jonction musculo-tendineuse résultent d'observations effectuées sur des Batraciens ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾. En dépit de leur champ encore très restreint, ces recherches ont clairement établi que la membrane sarcoplasmique sépare complètement les myofibrilles des fibrilles tendineuses. Cette conclusion met un terme au débat qui oppose depuis si longtemps partisans et adversaires d'une « continuité fibrillaire » entre le muscle et le tendon. Il a également été montré que la membrane sarcoplasmique s'invagine à l'intérieur du sarcoplasme terminal, entre les myofibrilles, et que des fibrilles collagènes participant à la constitution du tendon pénètrent à l'intérieur de ces invaginations.

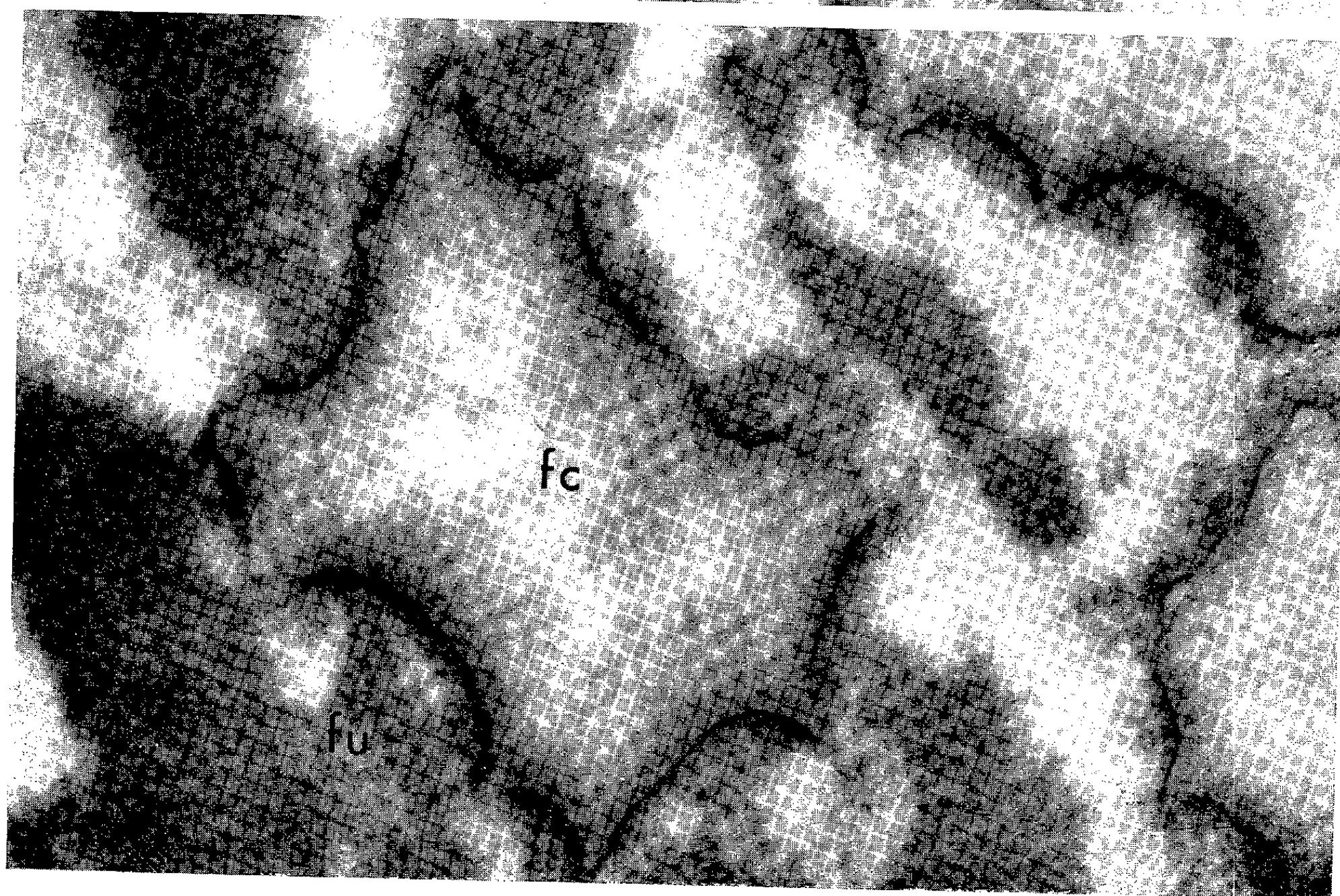
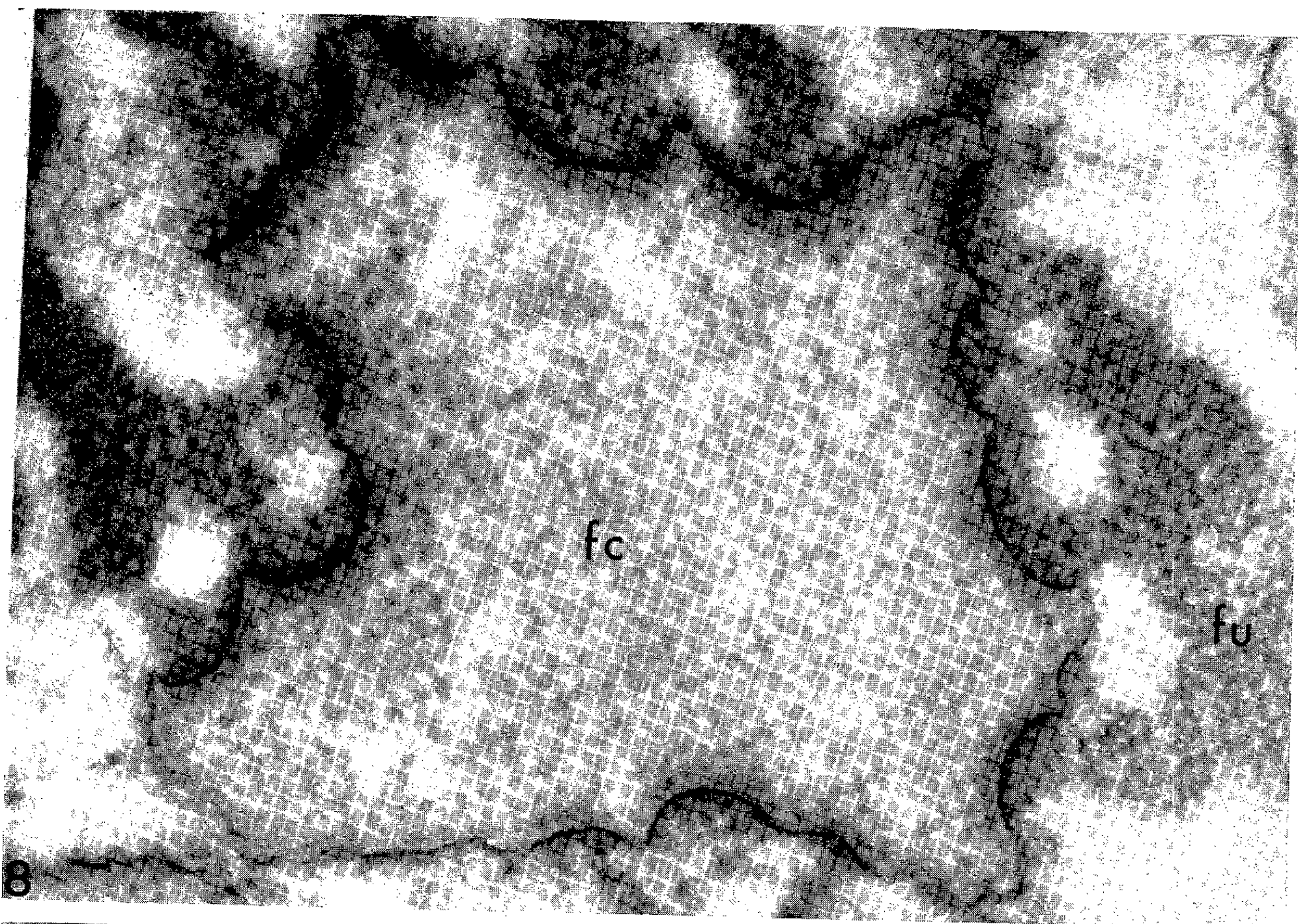
Parmi les problèmes que soulève l'étude de la jonction musculo-tendineuse, celui du mode de terminaison des myofibrilles et de la nature de leurs connexions avec la membrane sarcoplasmique est certainement l'un des plus importants, mais on ne dispose encore sur ce point, à l'échelle de l'ultrastructure, que d'une information très limitée.

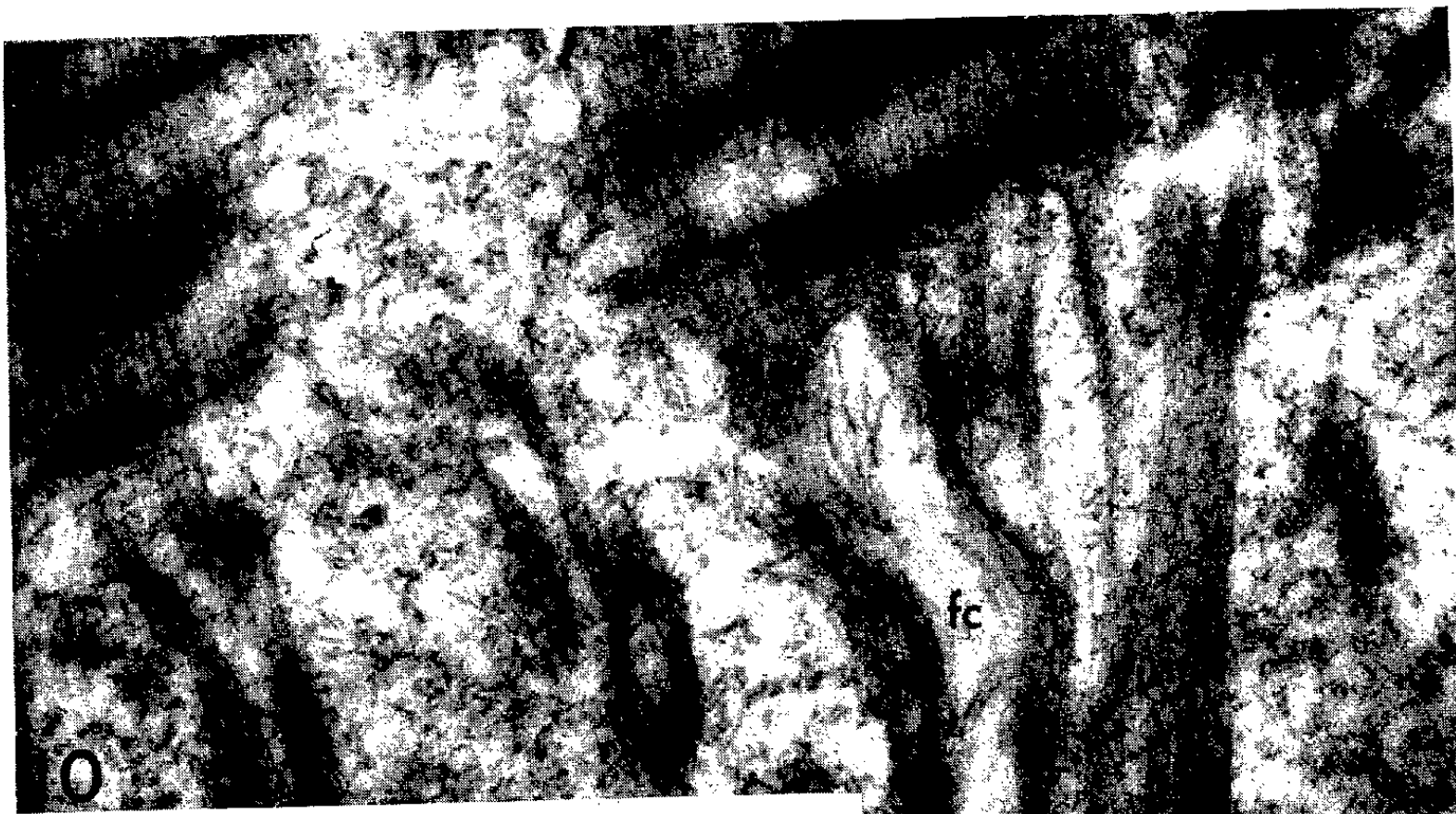
A notre connaissance, les premières données relatives à ce problème qui aient été fournies par la microscopie électronique se trouvent énoncées dans une phrase d'un « abstract » de Porter ⁽¹⁾, concernant de très jeunes larves d'Amblystomes : les myofibrilles se terminent fréquemment à une distance de 1 ou 2 μ de l'extrémité de la cellule musculaire et, dans de tels cas, leurs connexions avec les points d'attache du tendon ne paraissent assurées que par les arrangements longitudinaux de fins éléments fibrillaires de la substance fondamentale du sarcoplasme.

Sur de très jeunes Grenouilles, nous avons observé ⁽³⁾ que les sarcomères terminaux s'attachent à la membrane sarcoplasmique par l'intermédiaire de formations allongées, qui prennent naissance au niveau de stries Z et adhèrent à la membrane sarcoplasmique sur toute leur longueur. Nous avons considéré ces pièces unitives comme homologues des formations fibrillaires signalées par Porter, mais sur notre matériel ce mode d'attache des myofibrilles paraît absolument constant. Nous avons, d'autre part, précisé que ces connexions s'établissent principalement au niveau des invaginations nombreuses et profondes que la fibre musculaire présente à ses extrémités.









L'examen au microscope électronique (*fig. 1 à 12*) des muscles de la nageoire dorsale de l'Hippocampe adulte, le plus classique des matériels utilisés en microscopie ordinaire pour l'étude des rapports du muscle et du tendon, a montré que la jonction musculo-tendineuse de cet animal, semblable dans ses grandes lignes à celle des animaux précédemment étudiés, constitue aussi pour l'étude de l'ultrastructure un matériel particulièrement favorable.

Entre l'extrémité « libre » des sarcomères terminaux, limitée par une strie Z plus mince qu'à l'ordinaire, et la membrane sarcoplasmique s'étendent des filaments très fins, disposés longitudinalement (*fig. 10, 11 et 12*), et qui paraissent présenter entre eux de nombreuses anastomoses. Ces filaments unitifs, groupés en faisceaux généralement mal individualisés, s'attachent à la face profonde de la membrane sarcoplasmique, principalement au niveau des nombreuses cryptes que forme cette membrane en s'invaginant à l'intérieur du sarcoplasme terminal. Les connexions des filaments unitifs avec la membrane sarcoplasmique s'établissent pour la plupart d'entre eux au niveau de saillies longitudinales que présente la surface du sarcoplasme. Ces saillies, dont la courbure apparaît généralement régulière sur une coupe transversale (*fig. 5 à 9*), sont habituellement peu marquées dans la partie profonde des cryptes, mais leur relief s'accuse beaucoup au voisinage de l'extrémité de la fibre musculaire; elles méritent en conséquence le nom de colonnes.

EXPLICATION DES FIGURES.

Micrographies électroniques de muscles de la nageoire dorsale de l'Hippocampe. Fixation au tétrahydroxyde d'osmium à 1 % selon Palade (pH 7,4). Abréviations utilisées dans les figures : *fc*, fibrilles collagènes; *fu*, filaments unitifs; *m*, mitochondries; *mf*, myofibrilles; *z*, stries Z.

Fig. 1. — Coupe transversale d'une fibre musculaire de très petit calibre, montrant un noyau, des mitochondries et des myofibrilles rubanées ($\times 7\,000$).

Fig. 2. — Portion agrandie de la figure précédente où peuvent être aperçues les deux catégories de myofilaments de la bande A d'une myofibrille, entourée par les tubules du reticulum sarcoplasmique ($\times 52\,500$).

Fig. 3. — Coupe transversale d'une fibre musculaire de grand calibre, montrant des chondriocentes, disposés transversalement, et des myofibrilles coupées au niveau ou au voisinage d'une strie Z ($\times 40\,000$).

Fig. 4. — Coupe longitudinale au niveau de la jonction musculo-tendineuse. Disposition « en gradins » des sarcomères terminaux ($\times 31\,000$).

Fig. 5 à 9. — Coupes transversales au niveau de la jonction musculo-tendineuse. Les cryptes sont ici coupées perpendiculairement à leur axe longitudinal, ainsi que les fibrilles collagènes qu'elles contiennent. Le contour festonné du sarcoplasme qui limite ces cryptes résulte du grand nombre de saillies longitudinales, revêtues d'une membrane sarcoplasmique épaissie, où s'attachent d'un côté les filaments unitifs et de l'autre des fibrilles collagènes. Fig. 5 : $\times 36\,500$. Fig. 6 et 7 : $\times 48\,500$. Fig. 8 (portion agrandie de la figure 5) et fig. 9 : $\times 95\,000$.

Fig. 10 à 12. — Coupes longitudinales au niveau de la jonction musculo-tendineuse. Fig. 10 : $\times 31\,000$. Fig. 11 (portion agrandie de la figure 10) : $\times 62\,000$. Fig. 12 : $\times 19\,500$.

La membrane sarcoplasmique apparaît plus épaisse au niveau de ces colonnes, qu'elle revêt, qu'en aucun autre point de la surface du sarcoplasme. On constate, d'autre part, que sur la face externe de la membrane sarcoplasmique, ces colonnes servent à l'insertion de nombreuses fibrilles collagènes contribuant à la formation du tendon. Ces fibrilles collagènes paraissent traverser la « membrane basale » et s'attacher à la membrane sarcoplasmique elle-même. Entre les colonnes, le sarcoplasme superficiel présente de petits amas de vésicules, dont certaines se continuent avec des tubules du reticulum sarcoplasmique.

Les premiers résultats de recherches actuellement en cours sur la localisation des activités cholinestérasiques de la jonction musculo-tendineuse permettent de considérer comme probable que ces activités siègent principalement au niveau des régions épaissies de la membrane sarcoplasmique.

Quelques observations sur des Grenouilles adultes et sur des Mammifères ont montré que des saillies longitudinales du sarcoplasme, limitées par une membrane épaissie, constituent, comme chez l'Hippocampe, des zones d'attache de formations unitives et de fibrilles tendineuses; mais, comme chez les jeunes Grenouilles étudiées précédemment, les formations unitives y montrent beaucoup moins clairement que chez l'Hippocampe leur structure fibrillaire.

Des examens à plus haute résolution, sur des coupes beaucoup plus minces, seront nécessaires pour interpréter l'épaississement de la membrane sarcoplasmique aux points d'attache des filaments unitifs, et pour préciser le degré d'homologie de ces zones spécialisées avec celles qu'offre la surface de la cellule musculaire cardiaque [disques intercalaires; desmosomes récemment décrits chez la Tortue ^(*)].

(*) Séance du 3 août 1959.

(1) K. R. PORTER, *Anat. Rec.*, 118, 1954, p. 342.

(2) G. A. EDWARDS, H. RUSKA, P. DE SOUZA-SANTOS et A. VALLEJO-FREIRE, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2 (n° 4, suppl.), 1956, p. 143.

(3) R. COUTEAUX, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 307.

(4) D. W. FAWCETT et C. C. SELBY, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 63.

BIOCHIMIE. — *Une réaction non décrite de l'acide ascorbique : application à l'analyse.* Note de M. **BENOIT WURTZ**, présentée par M. Roger Heim.

La grande majorité des réactions de l'acide ascorbique est basée sur son pouvoir réducteur. Les réactions faisant intervenir la formation de dérivés insolubles sont plus rares. Parmi celles-ci, l'une des plus courantes, la formation de 2.4-dinitro-phénylhydrazone, est à la base d'un dosage de la vitamine (¹). L'acide ascorbique donne également une combinaison insoluble de plomb, en présence d'acétate de plomb, si l'on alcalinise le milieu à pH 7,6 par de l'ammoniaque (²). Les observations qui vont être rapportées montrent qu'il est possible d'obtenir un dérivé insoluble de plomb de l'acide ascorbique *en milieu acide*, en absence d'ammoniaque, à la seule condition de remplacer les ions OH' par des ions Cl', fournis par exemple par NaCl. La réaction est effectuée de la façon suivante : à 250 ml d'une solution de NaCl à 1 % on ajoute 25 ml de solution d'acétate neutre de plomb à 30 %; le précipité de PbCl₂ qui se forme initialement se redissout en partie en présence de l'excès d'acétate de plomb. La fraction insoluble est éliminée par filtration. La solution est répartie en cinq fioles à raison de 50 ml dans chacune : l'une sert de témoin, les quatre autres sont additionnées d'acide ascorbique dans les proportions respectives de 100, 200, 300 et 400 mg de vitamine C par 50 ml. On ajoute enfin dans chacune 10 ml de solution d'acétate de plomb à 30 % : après 5 mn environ de contact, les fioles additionnées d'acide ascorbique deviennent troubles, il se forme un précipité de couleur jaune clair, qui devient de plus en plus abondant au fur et à mesure que la réaction progresse; le pH reste constamment voisin de 4,7. Le témoin (sans acide ascorbique), traité dans les mêmes conditions, reste parfaitement limpide pendant 1 à 2 h; après plusieurs heures de contact, il laisse déposer un précipité cristallin blanc de PbCl₂. Le précipité formé dans les fioles additionnées d'acide ascorbique est récolté par centrifugation, lavé et remis en solution dans 20 ml d'acide acétique au 1/10^e. La dissolution est totale pour les précipités récoltés après 2 h; à ceux qu'on a laissé évoluer plus longtemps (36-48 h) il faut ajouter 10 ml de solution d'acide trichloracétique à 10 % pour avoir une dissolution totale. Les solutions ainsi obtenues sont transvasées dans des ballons de 50 ml et complétées à ce volume avec de l'eau distillée. Sur chacune d'elles on effectue les déterminations suivantes : 1^o extrait sec à 100° C; 2^o chlorures; 3^o plomb total (³); 4^o acide ascorbique (¹). La différence entre l'extrait sec total et la somme : chlorures + plomb + acide ascorbique correspond à l'ion acétate combiné au plomb, ce qui permet de calculer les teneurs en plomb combiné : 1^o à l'acétate; 2^o au Cl'; 3^o par différence, à l'acide ascorbique, et de comparer les valeurs ainsi obtenues aux

nombres théoriques calculés sur la base de la teneur de 54,3 % en plomb de l'ascorbate de plomb : $C_6H_6O_6Pb$. Les résultats de quelques analyses effectuées d'après ces données sont réunis dans le tableau I.

TABLEAU I

(Toutes les concentrations sont exprimées en milligrammes par 10 ml de solution.)

Acide ascorbique mis en solution.....	40.	20.	60.	80.
Temps de contact (h):.....	2.	36.	36.	36.
Extrait sec total.....	31	81	95	95
Pb total.....	18,9	51,2	58,0	56,9
Cl'.....	2,4	7,1	6,74	6,74
Acide ascorbique précipité.....	4,1	8,0	12,4	15,0
$(CH_3-COO)_2$	5,6	14,7	17,6	16,4
Pb combiné { à Cl'.....	7,0	20,7	19,65	19,65
{ à l'acétate.....	9,8	26,4	31,0	28,7
Pb combiné à l'acide ascorbique { calculé.....	2,22	4,34	6,73	8,14
{ expérimental..	2,1	4,8	7,4	8,4
Moyenne des teneurs en Pb de l'ascorbate précipité { calculée.....				5,35
{ expérimentale.....				5,6

Ces nombres permettent de tirer la *conclusion* suivante : en présence d'un excès d'acétate de plomb et d'ions Cl', l'acide ascorbique est susceptible d'être précipité sous forme d'une combinaison renfermant du plomb dans une proportion voisine de celle théorique de 54,3 % correspondant à un atome de plomb par molécule d'acide ascorbique. Les quantités précipitées augmentent en fonction : 1° de la teneur initiale en acide ascorbique; 2° du temps de contact. Elles représentent entre 20 et 40 % de la vitamine mise en solution.

La mise en évidence de cette réaction, qui ne semble pas avoir été signalée [bibliographie dans : Rosenberg (2), Sebrell et Harris (4)] et qu'on n'observe pas avec des composés à propriétés voisines tels que l'acide glycuronique, permet d'apporter une interprétation nouvelle à des observations antérieures concernant le métabolisme glucidique d'une souche de bactéries protéolytiques (5). Ces germes, qui appartiennent au genre *Pseudomonas*, élaborent en milieu peptoné glucosé un glucoprotéide qu'on peut précipiter à l'acétate de plomb dans les conditions indiquées précédemment pour l'acide ascorbique, et notamment sous réserve que le milieu renferme du NaCl; en l'absence d'ion Cl', la réaction n'a pas lieu. La fraction glucidique précipitée donne une abondante production de furfural, comme l'acide ascorbique. Il est donc logique de rechercher si cette fraction du glucoprotéide est constituée ou non par de l'acide ascorbique ou par l'un de ses analogues (par exemple l'acide D-arabo-ascorbique) et si l'ensemble de la substance ne correspond pas au type de combinaison encore mal connu décrit sous le nom d'« ascorbigène » (6). Les recherches en cours sont destinées à préciser ce point.

- (*) Séance du 31 août 1959.
- (1) J. H. ROE et M. J. OESTERLING, *J. Biol. Chem.*, 152, 1944, p. 511.
- (2) H. R. ROSENBERG, *Chemistry and Physiology of the Vitamins*, Interscience Publ., New York, 1945, 676 pages (p. 293).
- (3) G. CHARLOT et D. BÉZIER, *Méthodes modernes d'analyse*, Masson, Paris, 1945, 525 pages.
- (4) W. H. SEBRELL et R. S. HARRIS, *The Vitamins*, Academic Press Publ., New York, 1954, I, 676 pages.
- (5) B. WURTZ et M^{me} D. CAGNIANT, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 1139.
- (6) W. N. SUMERWELL et R. R. SEALOCK, *J. Biol. Chem.*, 196, 1952, p. 753.

(Institut de Chimie biologique, Strasbourg.)

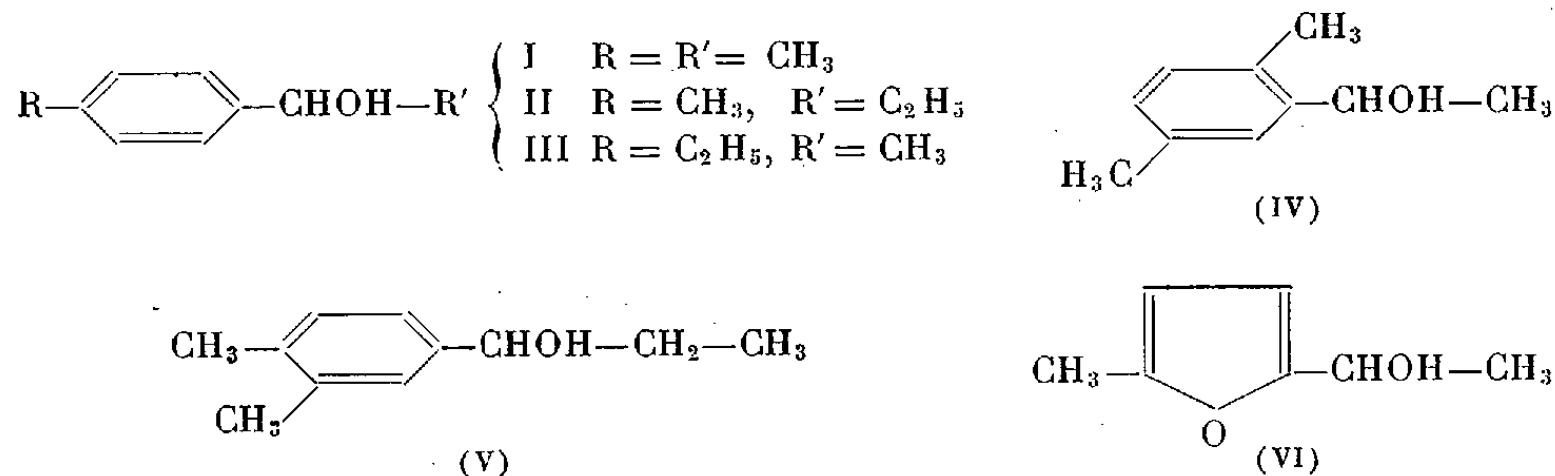
•

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'activité cholérétique des alcools aromatiques secondaires*. Note de MM. NGUYEN P. BUU-HOÏ et NGUYEN DAT XUONG, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les relations entre constitution chimique et pouvoir cholérétique ont été examinées sur une série d'alcools aromatiques secondaires de la forme $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{R}$ (R = radical alkyle); il est montré que plusieurs de ces alcools possèdent une activité supérieure à celle du *p*-tolylméthylcarbinol, constituant cholérétique du curcuma.

On sait que la plus grande partie de l'activité cholérétique importante du curcuma domestique est à attribuer à la présence, dans ce végétal, du *p*-tolylméthylcarbinol (I) ⁽¹⁾. Aussi, nous a-t-il semblé intéressant de rechercher ce que devient l'activité cholérétique de ce dernier corps lorsqu'on apporte un certain nombre de modifications chimiques à sa molécule. Dans ce but, cinq alcools de configurations moléculaires analogues ont été synthétisés et essayés au point de vue pharmacodynamique. Ces alcools sont les suivants :

1° l' α .4-tolylpropanol (II); 2° l' α -4-éthylphényléthanol (III); 3° l' α -2.5-xylyléthanol (IV); 4° l' α -3,4-xylylpropanol (V); et 5° l' α -(5-méthyl-2-furyl) éthanol (VI) [ce dernier corps est un isostère de (I)].



Le pouvoir cholérétique (à 0,25 g/kg) a été déterminé chez le Rat albinos, par mesure du débit biliaire à l'aide de la technique de cathétérisation du canal cholédoque de l'animal anesthésié, quatre animaux étant utilisés pour chaque expérience. Les résultats obtenus, exprimés en pourcentages de variation du débit biliaire initial, sont résumés dans les deux graphiques ci-dessous, l'activité du *p*-tolylméthylcarbinol servant de référence dans chaque cas (les abscisses sont exprimées en minutes; voie intraintestinale).

On voit ainsi que le composé (VI), bien qu'actif, l'est nettement moins que son analogue benzénique, le *p*-tolylméthylcarbinol (la courbe d'hypercholérèse est symétrique, avec clocher de 105 % au bout de 35 mn); le composé (III) est d'une activité sensiblement égale à celle du corps de référence (action rapide et régulière, maximum vers 100 %, activité rési-

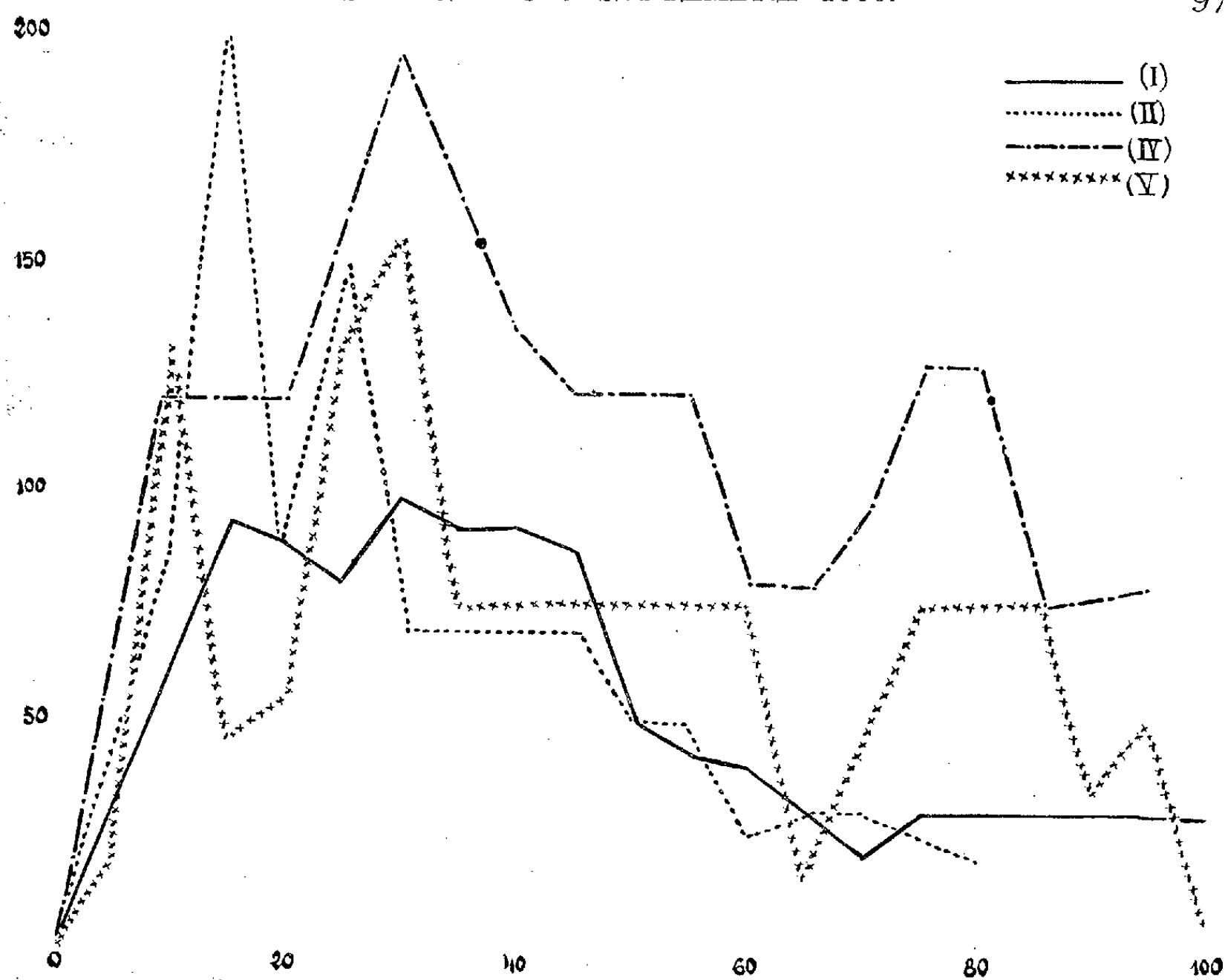


Fig. 1.

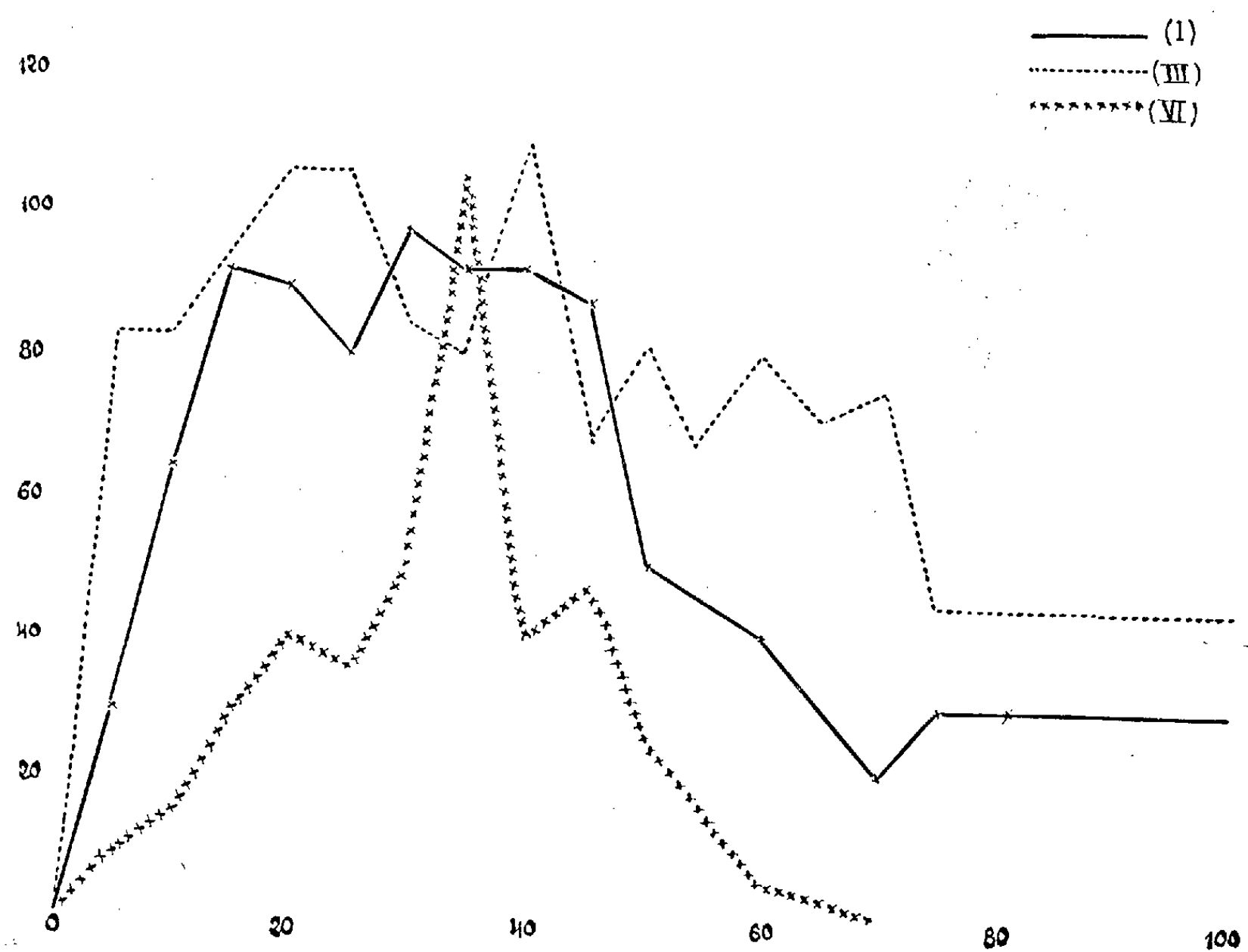


Fig. 2.

duelle de 30 % environ au bout de 90 mn). Les trois composés (II), (IV) et (V), par contre, montrent une activité nettement supérieure à celle du *p*-tolylméthylcarbinol; dans le cas de (V), la courbe est irrégulière, avec début rapide et pointe à 150 %, l'activité résiduelle étant de 30 % au bout de 90 mn. Dans le cas du composé (II), le départ est très rapide, avec pointe à 200 %, mais l'activité résiduelle est faible au bout de 90 mn; enfin, dans le cas de (IV), la pointe est à 195 %, avec une activité soutenue, encore égale à 80 % au bout de 90 mn.

De l'ensemble de ces résultats, il est à conclure que l'activité cholérétique semble être une propriété très répandue chez les alcools aromatiques secondaires de la forme $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{R}$, cette activité variant avec la nature des radicaux Ar et R de ces molécules.

(¹) H. DIETERLÉ et P. KAISER, *Arch. der Pharmazie*, 270, 1932, p. 413; 271, 1933, p. 339.

ÉCONOMIE RURALE. — *Résultats de recherches sur la teneur minimale et normale en lactose du lait.* Note de M. **DJURO FILIPOVITCH** (¹), présentée par M. Gaston Ramon.

La nécessité de la connaissance de la limite minimale de la teneur en lactose du lait « individuel », présente non seulement un intérêt théorique mais également une grande importance pratique, en ce qui concerne l'analyse complète du lait.

Le dosage du taux de lactose est indispensable dans les recherches habituelles du mouillage du lait, de dépistage du lait additionné de lait en poudre qui est plus riche en sucre et également de petit lait, ainsi que pour les recherches de tout autre mode de falsification.

Cette limite minimale est aussi efficacement utilisée dans les analyses du lait comme méthode de diagnostic des diverses mammites et du lait pathologique caractérisé, dans la plupart des cas, par la diminution de la teneur en sucre du lait chez les femelles laitières.

Nous nous bornons à exposer brièvement les résultats de nos recherches portant sur 8 000 échantillons de lait normal, provenant du même nombre de vaches laitières. Étant donné que dans la pratique on fait au laboratoire le dosage du taux de lactose du lait par la méthode réfractométrique, nous exprimons nos résultats en même temps en valeur de la réfraction du lactosérum et en pourcentage du sucre, dans le but de faciliter aux lecteurs l'usage de l'une ou de l'autre désignation, figurant dans les publications se rapportant à cette question.

On est surpris de trouver encore des discordances notables chez les divers auteurs, sur la limite minimale en lactose du lait. Peut-être est-il possible que cela provienne du manque de différenciation indispensable en lait normal, anormal ou pathologique. En effet, on ne sait pas comment expliquer que certains auteurs considèrent que le chiffre de réfraction minimale du lait est 36,0, au lieu de 38,0.

D'autre part, il ne faut pas oublier la discordance qu'on rencontre à ce point de vue également dans les législations qui fixent les normes pour la qualité du lait en vente dans différents pays. Ajoutons encore qu'on ne fait pas la différenciation entre le lait « individuel » et le mélange de laits.

Nous nous occupons ici uniquement du lait « individuel » et de sa teneur minimale pour le lait normal, laissant de côté la limite maximale qui sera traitée séparément.

Pour mieux comprendre ces résultats nous les partageons en quatre groupes.

1^o Au *premier groupe* appartiennent les échantillons de lait ayant la teneur en sucre au-dessous de la limite adoptée par la majorité des auteurs comme limite minimale : 4,44 % ou bien en chiffres de réfraction de 38,0.

Constatons tout simplement que nous avons rarement trouvé le lait normal « individuel » ayant un chiffre de réfraction inférieur à 38,0.

2° Dans le *deuxième groupe*, nous avons placé uniquement le chiffre de réfraction qui présente un point de départ de la norme minimale du lait normal dont on discute depuis assez longtemps dans le but de savoir exactement où commence cette limite minimale pour le lait normal et individuel et en même temps où se termine la limite maximale pour le lait anormal, donc pathologique ou falsifié. C'est le chiffre de réfraction de 38,0 (4,44 %). Sur 8 000 échantillons de lait nous avons trouvé seulement 192, soit 2,4 % ayant la teneur en lactose exactement : 4,44 % ou bien 38,0 (chiffre de réfraction). Ces résultats sont vraiment très instructifs. Ils montrent que dans la législation il ne faut jamais accepter une limite minimale pour le taux en sucre du lait, qui soit inférieur à 4,44 % (chiffre de réfraction : 38,0).

3° Le *troisième groupe* constitue les échantillons de lait qui ont donné le chiffre de réfraction variant entre 38,0 et 40,0, c'est-à-dire 38,1, 38,2 et ainsi de suite y compris 39,9. On a trouvé dans ces limites 1 436 échantillons du lait, soit 17,9 %, ce qui signifie au-dessus de 4,44 % et au-dessous de 4,83 % de la teneur en lactose. Ces résultats sont très intéressants car ils nous montrent que moins de 20 % des échantillons du lait examinés se trouvent dans les limites variant au-dessous du chiffre de réfraction de 40,0 ou bien en sucre de 4,83 %.

4° Au *quatrième groupe* ayant le chiffre de réfraction de 40,0 jusqu'à la limite considérée comme maximale de 42,0 appartient la plupart des échantillons du lait : 6 372, soit 79,7 % sur un total de 8 000 échantillons de lait examinés. Ceci correspond à 4,81-5,22 % de sucre.

Il ressort de ces recherches que 97,6 % des échantillons de lait normal « individuel » ont la teneur en sucre supérieure à la limite minimale de 4,44 % (réfraction : 38,0). Malgré un pourcentage très bas d'échantillons de lait ayant la teneur minimale en lactose de 4,44 %, nous sommes persuadé qu'il faut maintenir dans la législation comme condition pour la mise en vente du lait « individuel », le chiffre de réfraction de 38,0 ou bien le pourcentage correspondant en sucre de 4,44 %.

Cette limite peut être considérée suffisamment juste pour les producteurs et les vendeurs du lait « individuel ». D'autre part, on peut dire que de cette façon, les consommateurs seront également bien protégés contre la vente éventuelle du lait pathologique ou falsifié. Enfin pour cette limite il existe la base scientifique bien fondée aussi bien du point de vue de la qualité que pour la prescription de sanction du délit de falsification du lait dont la teneur en sucre varie selon les cas et suivant les moyens utilisés pour la fraude.

Cependant il ne faut jamais oublier d'examiner ensemble l'analyse des autres constituants (densité, matière grasse, extrait sec, matière protéique, acidité, etc.) pour confirmer que le lait est normal ou anormal.

Parfois, on trouve le lait, normal dans certains de ses constituants et ayant la teneur en sucre dans les limites anormales, et quelquefois on trouve un état inverse.

Pour toutes ces raisons, il faut tenir compte des normes du lait en général et non de certains éléments du lait. Dans tous les cas nous sommes pleinement d'accord avec tous les auteurs qui considèrent que la limite minimale de la teneur en lactose du lait normal et individuel, soit 4,44 %, correspondant au chiffre de réfraction de 38,0, ainsi qu'on la trouve déjà dans la législation de beaucoup de pays.

Résumé. — Les résultats de nos recherches effectués sur 8 000 échantillons du lait de vaches, peuvent être considérés comme une contribution utile, pour la fixation de la limite minimale de la teneur en sucre du lait normal et « individuel » au point de vue théorique et pratique, car ils montrent que :

1° Très rarement on a trouvé le lait normal « individuel » ayant une teneur en sucre au-dessous de la limite acceptée par la majorité des auteurs comme minimale, soit 4,44 % (chiffre de réfraction de 38,0).

2° La teneur minimale au-dessous de 4,44 % en lactose du lait a été trouvée seulement sur 192 échantillons, soit 2,4 %, ce qui est très favorable.

3° La teneur en lactose du lait variant entre 4,44 et 4,81 % (y compris le dernier chiffre), soit entre 38,0 et 39,9 du chiffre de réfraction a été trouvée sur 1 436 échantillons, soit 17,9 %.

4° La plupart des échantillons du lait : 6 372, soit 79,7 % avaient le taux en sucre variant de 4,81 à 5,22 % (réfraction : 40,0-42,0).

(¹) Belgrade (Yougoslavie).

CANCÉROLOGIE. — *Apparition d'un nouveau composé flavinique au cours de la cancérisation expérimentale du foie chez le Rat.* Note de MM. **ALBERT-JEAN ROSENBERG**, **TOSHIKATZU TABATA**, **YOSHITAKA MATSUOKA** et **M^{me} RODICA EMANOIL**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Nous avons, dans une Note précédente ⁽¹⁾, mis en évidence une forte diminution de la teneur en flavines totales, par rapport au foie normal, dans deux variétés d'hépatomes expérimentaux.

Ces résultats acquis, nous avons voulu connaître les pourcentages des différents composés flaviniques et leurs variations au cours de la cancérisation. L'importance de ces composés en tant que groupements prosthétiques de nombreuses enzymes est bien connue.

Technique. — Les rats utilisés appartenaient à la lignée Wistar et pesaient environ 250 g. Ils recevaient, par voie digestive, du « jaune de beurre » (*p*-diméthylaminoazobenzène), mélangé à un régime semi-synthétique partiellement carencé en protéines et en vitamines, dans les conditions précédemment indiquées. Afin que la comparaison soit valable, nous avons utilisé comme témoins des rats nourris au régime complet ainsi que des rats nourris au régime semi-synthétique dépourvu du colorant cancérigène (régime blanc).

Pour le dosage des flavines, nous avons utilisé la technique de K. Yagi ⁽²⁾. Après extraction par l'eau chaude des flavines du foie (technique décrite antérieurement), une partie aliquote de la solution obtenue est saturée par $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Après filtration, on ajoute 2 ml de phénol saturé d'eau au filtrat, on agite, et l'on sépare la couche phénolique par centrifugation. Cette opération est répétée, et, aux solutions phénolées réunies, on ajoute 0,2 ml d'eau et 15 ml d'éther; on agite à nouveau et l'on sépare la couche aqueuse par centrifugation.

Cette solution est déposée sur des bandes de papier Whatman n° 1 de 3×40 cm. Nous avons travaillé en chromatographie descendante ou ascendante. La séparation paraît se faire plus vite et plus nettement par cette dernière méthode. Le solvant utilisé est le mélange *n*-butanol/acide acétique/eau (4/1/5). Les taches sont détectées à la lumière ultraviolette.

Les taches découpées sont lavées à l'éther, puis éluées avec 4 ml d'eau distillée au bain-marie pendant 15 mn.

Sur cet éluat, on dose les différents composés flaviniques de la même manière que les flavines totales, en mesurant la fluorescence de la lumiflavine.

Les résultats de quelques expériences sont représentés dans le tableau ci-dessous.

Nombre de jours au régime du jaune de beurre....	0.	90.	108.	209.	229.	Régime blanc.
Poids du rat (g).....	381	255	223	222	260	295
Poids du foie (g).....	11,1	11	8,1	23,1	12,7	10,4
Flavine-adénine-dinucléotide (FAD) %...	87,4	81	76	77,2	74,5	88,5
Flavine-adénine-mononucléotide (FMN) %.	12	11,4	9,6	5	10,7	9,2
Riboflavine (RF) %.....	0,6	1,5	2,6	1,8	2,6	2,3
Flavine non déterminée (FX) %.....	-	6,1	11,8	16,8	12,2	-

Dans le foie normal, on trouve FAD, FMN et RF libre dans les proportions respectives de 87,4, 12 et 0,6 %. Au cours de la cancérisation, le pourcentage en FAD baisse légèrement.

Ce qui nous semble important à signaler, c'est l'apparition, sur le chromatogramme, à partir du 90^e jour de l'expérience, d'une quatrième tache flavinique FX, fluorescente aux rayonnements ultraviolets. Ce composé FX, se transformant, en milieu alcalin et sous l'action de la lumière, en lumiflavine, nous permet de dire qu'il s'agit d'un composé flavinique nouveau. Il se place sur le chromatogramme entre FAD et FMN. Son R_f est de 0,12; celui de FAD, 0,08; FMN, 0,21 et RF, 0,40. Nous n'avons pas trouvé ce composé dans le foie de Rat nourri au régime semi-synthétique, sans addition de colorant cancérigène.

Le pourcentage de FAD baissant au cours de la cancérisation, et celui de FX augmentant, il est probable que ce composé se forme à partir de FAD. Ce serait un composé de dégradation de FAD au cours de la cancérisation. La présence de phosphatases actives dans la cellule cancéreuse expliquerait l'apparition de ce nouveau composé FX à partir du dinucléotide flavinique. L'action des phosphatases expliquerait aussi le pourcentage plus élevé de RF libre, aux dépens de FAD, dans la cellule cancéreuse, par rapport à la cellule normale (cellule normale, 0,6 %; cellule cancéreuse, 2-2,6 %).

Ce composé FX, séparé par le mélange butanol-acide acétique-eau de FAD, FMN et RF doit être différent du FAD-X décrit par Huennekens, Sanadi, Dimant et Schepartz (³), qui ne l'ont séparé de FAD, FMN et FR que par le mélange phénol *n*-butanol-eau.

(¹) A. J. ROSENBERG, L. HURST et R. EMANOIL, *Comptes rendus*, 284, 1959, p. 1052.

(²) K. YAGI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 1543.

(³) HUENNEKENS, SANADI, DIMANT et SCHEPARTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3611.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Le virus de l'avortement des ovins, son contrôle sur lapin. Action des antigènes formolés.* Note de M. **PAUL GIRLOUD** et Mme **NICOLE DUMAS**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Chez le Lapin, le virus de l'avortement des ovins provoque, par voie intradermique, une hyperthermie et des réactions cutanées neutralisées par le sérum des animaux guéris. Chez la femelle pleine, au lieu de réactions locales, on peut constater l'expulsion du fœtus. La voie veineuse peut provoquer une véritable myocardite. Ces effets pathogènes sont atténués par une injection préalable d'antigène formolé.

Dans les conditions naturelles, hors de nombreux essais, il est difficile de juger d'une immunisation vis-à-vis du virus de l'avortement des ovins, puisque les brebis n'avortent que dans une certaine proportion et que ces avortements surviennent sans notion de maladie générale. Dans un même troupeau, en effet, comme signe prémonitoire, on constate quelques cas sporadiques puis, dans un deuxième temps, on a de très nombreux avortements. La prémunition étant alors établie, les avortements disparaissent le plus souvent. D'autre part, la reproduction de la maladie virulente à la seringue ne peut être comparée aux maladies spontanées qu'on observe dans la nature. On peut donc, sans présomption, pour étudier une immunisation, utiliser des animaux différents de ceux qui font habituellement la maladie naturelle.

Aussi, ayant constaté des tests sérologiques spécifiques positifs après la maladie naturelle assurant d'habitude l'immunité et la prémunition (sur 390 sérums de brebis avortées, étudiés, nous avons eu 145 positifs sur l'avortement des ovins), avons-nous voulu juger de l'immunisation et de ses possibilités sur le Lapin.

La culture vitelline du virus de l'avortement enzootique des ovins provoque, chez le Lapin, une maladie particulière suivant les doses et les voies d'introduction.

Par la voie intradermique, on a une réaction fébrile plus ou moins tardive avec des réactions cutanées qui nous permettent d'apprécier par un test de neutralisation cutanée, comme nous le réalisons depuis 1938 pour les autres rickettsies, le pouvoir neutralisant de certains sérums aussi bien humains qu'animaux (animal ayant avorté ou homme ayant fait une infection hyperthermisante).

D'autre part, les nodules évoluent surtout à partir de la 48^e heure. Ils sont plus précoces, plus nodulaires, plus violâtres en cas d'inoculation seconde, comme nous l'avons vu depuis 1939 avec diverses rickettsies. Mais s'il s'agit d'une femelle pleine, les réactions locales peuvent être, dans certains cas, minimales et l'animal faisant une maladie générale, on peut assister à l'expulsion des embryons à la suite de cette infection générale, apparente ou non.

Chez un embryon mort, expulsé au 11^e jour, de l'inoculation intradermique, on peut mettre en évidence des corps punctiformes de 300 m μ colorés en rouge dans le poumon; le cerveau est congestionné et, dans les frottis des vaisseaux, on retrouve des corps punctiformes. Les frottis du foie et du rein ne permettent pas de mettre en évidence de tels éléments.

Les lapereaux peuvent aussi mourir plus tardivement. Ainsi, un lapereau vivant au moment de l'expulsion succombe le lendemain. Dans son poumon, on met en évidence au niveau des foyers d'hépatisation, des corps de 300 m μ colorés en rouge au Macchiavello, les autres organes étant plus ou moins riches en éléments de même type.

Par contre, les grosses doses intraveineuses provoquent une maladie à évolution rapide avec, surtout, une atteinte du myocarde : cœur mou dilaté avec îlot de nécrose. Ces constatations anatomiques ont été vérifiées microscopiquement par M^{lle} Gauthier-Villars, de même que celle des autres organes qui présentent également des foyers de nécrose. Dans le rein, nous avons vu de véritables infarctus quand la maladie évolue rapidement vers la mort. Dans ces cas, l'affection ne peut être prouvée que par la mise en évidence des éléments virulents. En effet, les anticorps agglutinant la souche et ceux neutralisant le pouvoir cytotoxique du virus ne peuvent être constatés puisque l'antigène en surabondance neutralise ces anticorps.

D'autres fois, au contraire, si la maladie est plus lente, on constate une véritable néphrite glomérulaire, mais celle-ci n'est que transitoire.

On peut donc provoquer une maladie grave du Lapin avec la souche d'avortement de la brebis cultivée sur œuf et, aussi, contrôler le pouvoir immunisant de cette souche sur cet animal comme nous avons pu, avec R. Panthier, contrôler le pouvoir antigénique du virus épidémique formolé sur cobaye, vis-à-vis de doses massives de virus.

Comme nous l'avons vu avec d'autres souches, ces effets pathogènes peuvent être atténués ou être supprimés chez les animaux ayant reçu au préalable un antigène représenté par une culture en membrane vitelline formolée à 2‰ et avec ou sans hydroxyde d'alumine. Les sérums de lapins ayant reçu dans la peau un antigène formolé agglutinent la souche et certains neutralisent son pouvoir cytotoxique. Les résultats sont encore meilleurs en cas d'adjonction d'antigène *R. burneti*. Du reste, au cours de nos recherches épidémiologiques sur les avortements des ovins réalisés grâce au Docteur vétérinaire Moraillon, 36 sérums sur 390 réagissaient sur *R. burneti* et dans un certain nombre de cas sur les deux antigènes, ce qui nous a amenés à les associer dans un vaccin.

La séance est levée à 15 h 25 mn.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AOÛT 1959.

Les découvertes océanographiques modernes. Sondages. L'eau de mer. Les mouvements de la mer, par JULES ROUCH, in *Bibliothèque scientifique*. Paris, Payot, 1959; 1 vol. 23 cm.

Louis Daniel Beaupérthuy precursor de la teoria insectil de las enfermedades, por JOSE MARIA LLOPIS. Caracas, Imprenta nacional, 1959; 1 fasc. 22,5 cm.

Musée de Saint-Malo. *Maupertuis*, 1959; 1 fasc. 20,5 cm.

Union internationale des Sciences biologiques. Série A, n° 13 : *XIII General assembly, London, July 1958*. Paris, Secrétariat de l'U. I. S. B. (Publications); 1 vol. 24 cm.

Centre international de synthèse. *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*, t. XI, n° 4, 1958 : *L'abbé de Catelan*, par ANDRÉ ROBINET, t. XII, n° 1, 1959 : *La vocation académicienne de Malebranche*, par ANDRÉ ROBINET. Paris, Presses universitaires de France; 2 fasc. 25 cm.

Albumin as a factor of modification on heredity, by LUBEN G. ANGELOFF. Toronto, Basilian Press; 1 fasc. 24 cm.

Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, t. LXXXI : *Écologie des algues marines*, Dinard, 20-28 septembre 1957. Paris, 1959; 1 vol. 24 cm (présenté par M. ROGER HEIM).

From unification to quaternionism structurology, by OTTO F. FISCHER. Extrait de R. A. A. G. Memoirs, vol. 2, 1958; 1 tirage à part, 25 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU 14 SEPTEMBRE 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

M. **RENÉ FABRE**, comme Chef de la délégation française, rend compte de la XX^e Conférence de l'**UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE** qui a eu lieu à Munich, du 26 août au 6 septembre 1959.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **MAURICE ROY** adresse en hommage à l'Académie un fascicule intitulé : *Ueber die Bildung von Wirbelzonen in Strömungen mit geringer Zähigkeit* (De la formation des zones tourbillonnaires dans les écoulements à faible viscosité), 3^e Conférence Ludwig Prandtl prononcée par lui à Hanovre le 21 mai 1959.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1^o Institut panunioniste de recherche scientifique sur les fourrages (Moscou). *Metodika pasportizatsii prirodinykh kormovykh ougodii* (Système méthodique de passeport des terrains à fourrages naturels).

2^o Id. L. G. **RAMENSKII**, I. A. **TSATSENKIN**, O. N. **TCHIIKOV**, N. A. **ANTIPIN**. *Ekologitcheskaja otsenka kormovykh ougodii po rastitel'nomu pokrovu* (Essai écologique sur les terrains à fourrages d'après la protection végétale).

3^o Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Paleontologicheskii Journal*, 1959, 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Quelques précisions sur la nature et les propriétés des retombées radioactives résultant des explosions atomiques depuis 1945.*

Note (*) de MM. LINUS PAULING, SHOICHI SAKATA, SIN-ITIRO TOMONAGA, JEAN-PIERRE VIGIER et HIDEKI YUKAWA.

L'analyse la plus récente ⁽¹⁾ de la nature et des propriétés des retombées radioactives dues aux explosions atomiques expérimentales permet de préciser le pourcentage d'accroissement de certains éléments et leurs conséquences biologiques.

Près de 200 explosions atomiques expérimentales ont eu lieu entre 1945 et la fin de l'année 1958. L'énergie ainsi libérée peut être évaluée à 180 Mt de TNT environ ⁽²⁾ qui se décomposent approximativement ainsi :

— 62 Mt d'énergie de fission due aux expériences des U. S. A. et du Royaume-Uni;

— 25 Mt d'énergie de fission due aux expériences de l'U. R. S. S.; auxquelles il faut ajouter une quantité égale d'énergie de fusion et l'énergie due aux réactions des noyaux de lithium et de deutérium pour former de l'hélium.

Comme on sait, ces explosions libèrent des produits radioactifs dont une partie retombe à la surface du globe. L'ensemble des résultats officiellement publiés, en particulier les études entreprises au Japon, permettent d'affirmer que loin de se répartir uniformément autour des zones d'expérience les retombées se concentrent dans certaines régions périphériques correspondant aux zones de précipitations atmosphériques les plus importantes. Ce résultat est même valable localement. Ainsi les retombées sur le Japon résultant des explosions expérimentales des U. S. A. et de l'U. R. S. S. se sont réparties proportionnellement aux précipitations : atteignant leur maximum sur la côte de la mer du Japon.

Ces expériences ont engendré un accroissement continu de la radioactivité de l'atmosphère, de la surface du sol, des animaux et des plantes. Certains nombres peuvent être actuellement précisés, résultant en particulier des investigations japonaises.

1. L'accumulation de strontium 90 sur la surface du sol augmente de 3 à 6 mc/km² par an depuis 1955. A la fin de 1958 la concentration atteint 15 mc/km² au Japon. Les dernières mesures effectuées (juin-juillet 1959) mettent en évidence un nouvel accroissement de 7 mc/km² (soit au total 22 mc/km²) résultant des 29 dernières explosions de l'au-

tomne 1958. Les dernières mesures effectuées sur la contamination du riz brun au Japon atteignent parfois 400 SU.

2. Depuis 1954 la quantité de carbone 14 dans l'atmosphère s'accroît régulièrement de 2 % par an. Elle est donc de 10 % supérieure à la dose naturelle de C_{14} . La longue durée de vie de ce corps, 5 600 ans environ, provoquera des dégâts génétiques et somatiques importants pour de nombreuses générations à venir.

La radioactivité due aux retombées atteint 5 % de la radioactivité naturelle et s'accroît de façon continue.

Deux points très importants peuvent être précisés relatifs :

a. aux quantités d'irradiation nécessaires pour provoquer des effets dangereux pour les êtres vivants;

b. aux effets héréditaires de l'irradiation.

a. Jusque très récemment les discussions relatives aux conséquences des retombées ont porté essentiellement sur la notion de « seuil ». L'argument a été développé que les quantités de radioactivité émises et observées n'ont pas encore atteint un niveau suffisant pour entraîner des dégâts. Cette idée est contredite par les résultats expérimentaux. Il semble bien établi que toute quantité d'irradiation de haute énergie, si faible soit-elle, a une probabilité non négligeable de provoquer des effets nuisibles et que la notion de seuil doit être abandonnée. Ce résultat est dû, en particulier, aux travaux des Docteurs Stewart, Webb et Hewitt de Grande-Bretagne sur le cancer infantile. Ils ont recensé l'année dernière l'ensemble des enfants jusqu'à 10 ans morts de cancer infantile en Angleterre, au cours d'une année, et ont effectué une étude comparative avec l'ensemble de la population infantile de moins de 10 ans. Ils ont alors découvert que la principale corrélation statistique apparaissant dans l'étude reliant l'histoire des enfants et l'apparition de cancer portait sur l'exposition de l'enfant avant sa naissance aux rayons X : lorsque la mère avait été soumise à des examens aux rayons X dans la région pelvienne. La quantité de rayonnement reçue par le fœtus atteignait 2 r seulement en moyenne. Cette faible quantité de rayonnement (d'un ordre de grandeur comparable à celle résultant des retombées radioactives ou du rayonnement naturel) s'est avérée suffisante pour doubler les chances qu'un enfant meure de cancer avant l'âge de dix ans.

Partant de ces nombres un calcul élémentaire montre que la radioactivité déjà émise par les explosions expérimentales provoquera la mort par leucémie et cancer des os de 140 000 personnes actuellement vivantes et celle d'un million de personnes par différents types de cancer.

b. En ce qui concerne les dégâts héréditaires (mutations), les précisions suivantes peuvent être fournies. Partons de l'hypothèse que 10 % environ des mutations chez les êtres humains sont provoquées par la radioactivité d'origine naturelle (background radiation). Cette radioactivité due aux rayons cosmiques, au radium et autres corps radioactifs contenus dans

l'air, le sol et l'eau qui nous entourent soumet en moyenne les organes reproducteurs de chaque individu à une irradiation de 3 r en 30 années. Le nombre exact varie suivant les conditions : plus faible pour les peuples vivant dans les régions sédimentaires, plus élevé pour ceux vivant sur les terrains d'origine volcanique.

Il résulte alors de l'étude comparée effectuée à New-York (publiée en avril 1959 dans l'*American Journal of Public Health*) pour le compte du Service de Santé par le Docteur John T. Gentry et ses collaborateurs qu'on enregistre un accroissement important du nombre d'enfants anormaux nés dans les secteurs volcaniques par rapport à ceux nés dans les secteurs sédimentaires. L'ampleur de cet accroissement qui passe de 1,3 % d'enfants anormaux à 1,7 %, est double de celui qui aurait lieu sur la base de notre hypothèse initiale (considérée comme un minimum par les spécialistes). Il en résulte sans aucun doute que cet accroissement est dû à l'accroissement de radioactivité de haute énergie provenant du sol et résultant des expériences.

Là encore des calculs élémentaires montrent que chaque superbombe provoque par ses retombées la naissance de 15 000 enfants anormaux. Les expériences passées ayant provoqué 140 000 naissances anormales environ. Le carbone 14 déjà émis est suffisant pour entraîner à l'avenir 1 250 000 cas d'enfants anormaux ⁽³⁾.

(*) Séance du 24 août 1959.

(1) Cette Note résume des calculs et constatations basés sur les travaux et recherches des physiciens japonais.

(2) Les chiffres indiqués dans ce travail ont été systématiquement minimisés lorsqu'ils ne reposaient pas sur des indications officielles.

(3) Nous avons négligé ici les mutations dues à la transformation dans les gènes de carbone 14 en azote. Cf. J. R. TOTTER, M. R. ZELLA et H. HOLLISTE, *Hazard to Man of Carbon 14* (*Science*, 128, p. 1490). Voir aussi antérieurement L. PAULING, *Genetic and Somatic effects of C₁₄*, même référence, p. 1183.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les variétés à deux dimensions, les ensembles du type maximum et le prolongement des variétés conformes.*
Note (*) de M. RENÉ DE POSSEL, présentée par M. Gaston Julia.

Deux lemmes topologiques sur les variétés à deux dimensions et une propriété nouvelle des ensembles d'arcs d'un cercle du type maximum permettent de préciser la nature du polygone fondamental d'une variété conforme prolongeable.

1. En 1932, dans trois Notes ⁽¹⁾ et dans ma thèse ⁽²⁾, j'ai défini et étudié les ensembles d'un cercle que j'ai nommés du « type maximum ». Dans le cas d'un ensemble réunion d'arcs ouverts d'un cercle c , dire que Δ est du type maximum revient à dire que le domaine D réunion de Δ , de l'intérieur et de l'extérieur de c , a un « empan » ou « span » nul, ou encore est « rigide » vis-à-vis d'une représentation conforme. J'ai donné des conditions *métriques* nécessaires, d'autres suffisantes pour qu'un ensemble Δ soit de ce type [⁽²⁾, p. 74 et 96]; en outre, j'ai montré [⁽²⁾, p. 15] que cette notion conduit à une condition nécessaire et suffisante pour qu'une variété conforme soit prolongeable ⁽³⁾.

Rappelons la définition de l'ensemble du type maximum. Soit Δ un ensemble réunion d'arcs ouverts δ_i , en nombre fini ou non, n'empiétant pas l'un sur l'autre, situés sur le cercle c défini par $|z| = 1$, et $w = f(z)$ une fonction qui représente conformement le disque C intérieur à c sur un domaine F intérieur à un cercle e , et qui fait correspondre à chaque δ_i un arc de e . Si F coïncide nécessairement avec l'intérieur de e , l'ensemble Δ est dit du *type maximum*.

2. La définition s'étend immédiatement au cas où Δ est une réunion d'arcs ouverts sur une courbe de Jordan J . Il suffit de représenter conformement l'intérieur de J sur l'intérieur d'un cercle.

3. Revenant au cas où J est un cercle, joignons les extrémités de chaque δ_i par un arc de Jordan γ_i contenu dans l'intérieur C de J , de sorte que ces arcs ne se rencontrent pas et ne s'accumulent en aucun point de C ; les arcs γ_i et l'ensemble $J - \Delta$ constituent une courbe de Jordan L . Désignons par Γ la réunion des γ_i . On démontre les résultats suivants :

THÉORÈME I. — *Si Δ n'est pas du type maximum sur J , il en est de même de Γ sur L .*

THÉORÈME I bis. — *Si les arcs γ_i sont analytiques, et si l'ensemble Γ n'est pas du type maximum sur L , il en est de même de Δ sur J .*

4. Soit \mathcal{V} une 2-variété avec *bord* non compacte, de type dénombrable. Nommons *transversale* de \mathcal{V} l'image topologique dans l'intérieur de \mathcal{V} d'un intervalle numérique ouvert I vérifiant la condition suivante : pour toute partie compacte \mathcal{K} de \mathcal{V} , il existe un intervalle fermé I' contenu dans I tel que l'image de $I - I'$ soit extérieure à \mathcal{K} . Des transversales de \mathcal{V} sont dites *isolées* si tout point de \mathcal{V} a un voisinage qui est rencontré par une transversale au plus.

Nommons *T-domaine* d'une 2-variété \mathcal{V} un domaine D simplement connexe dont la frontière est formée de transversales isolées et de composantes du bord de \mathcal{V} , en nombre fini ou non. Ces transversales découpent alors l'intérieur de \mathcal{V} en D et un ensemble ouvert E . Nous qualifions ces transversales de *simples* ou *doubles* selon qu'il existe ou non dans leur voisinage des points de E . Si E est vide, il n'y a que des transversales simples, et D est dit *fondamental*.

On démontre les lemmes suivants :

LEMME I. — *Dans une 2-variété non compacte dont le bord ne contient pas de courbe close, il existe un T-domaine fondamental.*

LEMME II. — *Dans une 2-variété dont le bord ne contient pas de courbe close, un T-domaine est toujours contenu dans un T-domaine fondamental.*

5. Supposons \mathcal{V} sans bord et munie d'une structure conforme. Un T-domaine de \mathcal{V} peut être représenté conformément sur un disque, les transversales simples et doubles correspondant respectivement à un et à deux arcs δ_i de la frontière du disque. Désignons par $\Delta(D)$ la réunion des δ_i .

J'ai démontré dans ⁽²⁾, p. 15-18, le résultat suivant :

THÉORÈME II. — *Pour qu'une variété conforme \mathcal{V} soit prolongeable, il faut et il suffit que l'une des deux conditions suivantes soit vérifiée :*

a. *Il existe sur \mathcal{V} un élément de frontière de première espèce (ce qui équivaut à l'existence d'une courbe fermée non homotope à zéro qui partage \mathcal{V} en deux domaines dont l'un au moins est « planaire », c'est-à-dire en correspondance topologique avec un domaine plan.*

b. *Il existe sur \mathcal{V} un T-domaine D dont la frontière est formée de transversales analytiques tel que $\Delta(D)$ ne soit pas du type maximum.*

L'énoncé reste valable en supprimant le mot « analytique ». C'est ainsi qu'il était donné dans ⁽²⁾, mais la démonstration s'appliquait à l'énoncé ci-dessus.

6. La variété \mathcal{V} n'étant toujours pas compacte, supposons que son recouvrement universel $\overline{\mathcal{V}}$ soit du type « disque », et représentons-le conformément sur un disque E . La variété \mathcal{V} admet alors un *polygone fondamental canonique*. C'est un domaine Π de E qui est l'image d'un T-domaine D de \mathcal{V} ayant les propriétés suivantes : la frontière de D relative à \mathcal{V} est formée de transversales doubles t_k de sorte que chaque t_k ait pour image dans E deux arcs de cercles γ_k, γ_k' orthogonaux à la frontière e de E , joignant chacun deux points de e (droites non euclidiennes indéfinies), arcs associés

par une transformation s_k du groupe d'automorphismes de \mathcal{V} , ces s_k engendrant le groupe.

Désignons par δ_i l'arc ouvert de e qui a mêmes extrémités que γ_i et qui ne contient pas de point-frontière de Π , et par $\Delta[\Pi]$ la réunion des δ_i . Des théorèmes I et II résulte le

THÉORÈME III. — *Pour qu'une variété conforme \mathcal{V} soit prolongeable, il faut et il suffit que l'une des deux conditions suivantes soit vérifiée :*

- a. Il existe sur \mathcal{V} un élément de frontière de première espèce;*
- c. \mathcal{V} admet un polygone fondamental canonique Π tel que l'ensemble $\Delta[\Pi]$ ne soit pas du type maximum.*

Dans ce dernier cas, j'ignore si tout polygone fondamental canonique jouit de la même propriété.

Les démonstrations paraîtront dans le *Journal de Mathématiques pures et appliquées*.

(*) Séance du 31 août 1959.

(¹) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 42-44, 159-161 et 585-587.

(²) *Thèse*, Paris, 1932 et *J. Éc. Polytechn.*, 30^e cahier, 1933, p. 1-98.

(³) Cette condition se trouve contredite par celle qui a été donnée par Maurice Heins. [*On the continuation of a Riemann surface*, *Ann. Math.* (2), 43, 1942, p. 289]. Ce travail me paraît contenir une erreur presque identique à celle que j'avais commise dans une Note aux *Comptes rendus* antérieure aux travaux cités ci-dessus (186, 1928, p. 1092), bien que M. Heins cite et utilise certains résultats de ma thèse, dont un des buts était de rectifier cette erreur.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur le problème du prolongement des surfaces de Riemann.* Note (*) de M. MARTIN JURCHESCU, présentée par M. Paul Montel.

Cette Note contient les énoncés principaux d'une théorie modulaire pour la frontière idéale d'une surface de Riemann bordée ainsi que la solution modulaire pour le problème du prolongement des surfaces de Riemann.

1. *Frontière idéale d'une surface bordée.* — Soient W_0 une surface de Riemann bordée abstraite ⁽¹⁾, B_0 la frontière « réelle » de W_0 et $W = W_0 - B_0$.

THÉORÈME 1. — *Il existe un espace $W_0^* \supset W_0$ et un seul tel que : 1° W_0^* est séparé, compact, connexe et localement connexe; 2° l'ensemble $\beta_0 = W_0^* - W_0$ (appelé frontière idéale de W_0) est fermé, nulle part déconnectant ⁽²⁾ et 0-dimensionnel.*

Si $W_0 = W \cup B_0$ et $W' = W' \cup B'_0$ sont deux surfaces de Riemann bordées, une représentation conforme h de W sur W' est dite *propre* si, pour tout ensemble A de W , la condition « A est compact dans W_0 » équivaut à « $h(A)$ est compact dans W'_0 ». Une telle h est toujours extensible à un homéomorphisme h de W_0 sur W'_0 , d'où il s'ensuit que β_0 est un invariant des représentations propres de W .

Si R est une surface de Riemann (usuelle) et $U \subset R$ une *région* (= ouvert non vide et connexe dont la frontière relative soit localement jordanienne), on peut associer à U une surface de Riemann bordée et, à une représentation propre près, une seule, telle qu'il existe une application propre h_0 de W_0 sur \bar{U} dont la restriction $h = h_0|W$ soit une représentation conforme de W sur U . En particulier, on a la notion de frontière idéale pour toute sous-région U de R .

2. *Module d'une partie α de β_0 .* — Soit α une partie de β_0 . Nous appelons *voisinage dans W de α* toute région $S \subset W$ telle que : 1° $S = S^* \cap W$, où S^* est un voisinage dans W_0^* de α ; 2° la frontière dans W de S est une *courbe* dans ce sens qu'elle consiste d'un nombre fini de courbes simples fermées ou d'arcs simples ayant les bouts sur B_0 . Pour un tel voisinage S fixé, soient α_0 la frontière dans W de S , $\{c\}_\alpha$ la collection des *courbes* c sur W qui séparent (dans $W \cup \beta_0$) α de α_0 , et $\{\rho\}_\alpha$ la classe des métriques conformes mesurables [voir ⁽³⁾] sur S telles que $\int_c \rho(z) |dz| \geq 1$, pour toute $c \in \{c\}_\alpha$.

Si $A(\rho; S) = \int_S \rho(z) d\sigma_z$ (intégrale de Lebesgue), nous définissons le *module de α dans S* par l'égalité $\mu_\alpha = \inf A(\rho; S)$, pour $\rho \in \{\rho\}_\alpha$, de manière que $\lambda_\alpha = 1/\mu_\alpha$ est la longueur extrême de $\{c\}_\alpha$. μ_α est un invariant des représentations propres de S .

Considérons une exhaustion dans W de S , c'est-à-dire une suite de

régions $S_n \subset W$ telles que : 1° S_n est compacte dans W_0 et $\bigcup_n S_n = S$;
 2° la frontière dans W de S_n est formée de deux courbes disjointes, l'une α_n et l'autre β_n ; 3° $S_n \cup \beta_n \subset S_{n+1}$ et toute composante connexe de $S - (S_n \subset \beta_n)$ est non compacte dans W . Soient α_n la plus petite sous-courbe de β_n qui sépare α de α_0 , α_{ni} les composantes connexes de $\beta_n - \alpha_n$ et $\{u\}_\alpha$ la classe des fonctions harmoniques sur S avec $du/dn = 0$ sur B_0 , $u = 0$ sur α_0 , $\int_{\alpha_n} d\bar{u} = 1$ et $\int_{\alpha_{ni} \neq \alpha_n} d\bar{u} = 0$. Il est immédiat que si $u \in \{u\}_\alpha$, $|\text{grad } u| \in \{\rho\}_\alpha$.

THÉORÈME 2. — Dans $\{u\}_\alpha$ il existe une fonction $u = u_\alpha$ telle que, pour $\rho_\alpha = |\text{grad } u_\alpha|$ et toute $\rho \in \{\rho\}_\alpha$, $A(\rho; S) \geq \mu_\alpha + A(\rho - \rho_\alpha; S)$.
 En particulier : $A(\rho_\alpha; S) = \mu_\alpha$.

Une partie α de β_0 est dite *parabolique* si $\mu_\alpha = \infty$. Notons que la parabolicité de α est indépendante de S et que les critères de parabolicité de ⁽³⁾ valent aussi dans le cas actuel. β_0 est dite *absolument discontinue* si tout élément γ de β_0 est parabolique.

THÉORÈME 3. — Soient U et U' deux sous-régions d'une surface de Riemann R . Alors si $U \subset U'$ et U' est à frontière idéale absolument discontinue, U a la même propriété.

En particulier : si R est à frontière idéale absolument discontinue (nous désignons par M_1 la classe de telles R) toute sous-région U de R a la même propriété.

3. *Classification des surfaces de Riemann.* — Supposons maintenant que $W_0 = W \cup B_0$ satisfait les conditions suivantes : 1° W est de genre zéro; 2° \bar{B}_0 (= fermeture dans W_0 de B_0) est connexe.

THÉORÈME 4. — Pour W_0 satisfaisant 1° et 2°, les conditions suivantes sont équivalentes ⁽⁴⁾ :

- (1) β_0 est absolument discontinue;
- (2.F; $F = B$ ou D) Il n'existe pas de fonctions $u + i\bar{u} \in SF$ sur W avec $du/dn = 0$ sur B_0 ;
- (3.F; $F = B$ ou D) Il n'existe pas de fonctions $u + i\bar{u} \in SF$ sur W avec $u = 0$ sur B_0 .

Introduisons maintenant les classes suivantes de surfaces de Riemann :

M_1 (resp. O_{SF}^0 , $F = B$ ou D) = la classe définie par $\ll R \in M_1$ (resp. O_{SF}^0) si et seulement si toute région $U \subset R$ satisfaisant 1° et 2° satisfait aussi la condition (1) [resp. (3.F)] du théorème 4.

$M =$ la classe des $R \in M_1$ qui ne possèdent pas d'éléments frontière de première espèce.

Il s'ensuit du théorème 4 que $M_1 = O_{SB}^0 = O_{SD}^0$.

THÉORÈME 5. — Les classes O_{SF}^0 et O_{KF}^0 ($F = B$ ou D) sont contenues dans M_1 .

4. *Prolongement des surfaces de Riemann.* — Rappelons qu'une surface de Riemann R est dite *non prolongeable* (resp. *essentiellement non prolongeable*)

geable) ou *maximale* (resp. essentiellement maximale) si, pour tout prolongement (φ, R') de R (R' surface de Riemann, φ représentation conforme de R dans R'), l'ensemble $R' - \varphi(R)$ est vide (resp. 0-dimensionnel).

THÉORÈME 6. — *La classe des surfaces de Riemann essentiellement non prolongeables coïncide avec la classe « modulaire » M_1 .*

THÉORÈME 7. — *La classe des surfaces de Riemann non prolongeables coïncide avec M ^(*).*

(*) Séance du 3 août 1959.

(1) Voir, par exemple : A. PFLUGER, *Théorie des Riemannschen Flächen*, Springer, 1957.

(2) Nirgends zerlegende Menge; voir K. STEIN, *Math. Ann.*, 132, 1956, p. 63-93.

(3) M. JURCHESCU, *Pacific J. Math.*, 8, 1958, p. 791-809.

(4) Conformément à l'usage, on emploie les abréviations suivantes pour une fonction u (resp. $u + i\bar{u}$) sur une surface de Riemann R : H, harmonique; K, harmonique et avec

$\int_c d\bar{u} = 0$ pour toute courbe simple fermée c telle que $R - c$ est non connexe; A, analytique; S, analytique et univalente; B, bornée; D, à intégrale de Dirichlet finie. En outre, on note EF, la classe des fonctions ayant les propriétés E (= H, K; A, S) et F (= B, D), O_{EF} = la classe des surfaces de Riemann pour lesquelles EF contient seulement des constantes (voir L. SARIO, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 73, 1952, p. 459-470); O_{EF}^0 (F = H, K, A; F = B, D), la classe des surfaces de Riemann R telles que pour toute région $U \subset R$ et toute fonction u (resp. $u + i\bar{u}$) $\in EF$ sur \bar{U} avec $u = 0$ sur $\bar{U} - U$ on a $u \equiv 0$ (voir T. KURODA, *Nagoya Math. J.*, 6, 1953, p. 77-84).

(5) Du théorème 7 on peut déduire aisément le théorème bien connu de de Possel (*Comptes rendus*, 194, 1932, p. 585); voir aussi J. TAMURA, *Sc. Papers College general Educ. Univ. Tokyo*, 6, 1956, p. 123-127.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une méthode de détermination des énergies propres électroniques par intégration curviligne.* Note (*) de M. JEAN GUY, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode que nous allons décrire est directement applicable aux systèmes mono et biélectroniques, les électrons étant supposés appariés dans ce dernier cas. Elle consiste essentiellement dans l'emploi d'un système de coordonnées orthogonales pour lequel les surfaces (ou variétés) $\psi = \text{Cte}$, forment l'une des familles de surfaces de coordonnées. Les raisonnements ci-après correspondent au problème biélectronique mais une diminution du nombre des coordonnées de 6 à 3 permet d'obtenir les formules pour le mouvement d'un seul électron.

Nous devons prendre pour le système de coordonnées proposé ⁽¹⁾

$$\Delta = \frac{1}{J} \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{J}{Q_1^2} \frac{\partial}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{J}{Q_2^2} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) + \dots + \frac{\partial}{\partial q_6} \left(\frac{J}{Q_6^2} \frac{\partial}{\partial q_6} \right) \right],$$

d'où

$$(1) \quad \Delta \psi = \frac{1}{J} \frac{\partial}{\partial \psi} \left(\frac{J}{Q_1^2} \right) = \frac{1}{J} \frac{\partial}{\partial \psi} (J |\overrightarrow{\text{grad}} \psi|^2),$$

où q_1, q_2, \dots, q_6 représentent les six coordonnées de position avec $q_1 \equiv \psi$ tandis que J est le jacobien

$$(2) \quad J = \frac{D(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)}{D(q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6)} = Q_1 Q_2 Q_3 Q_4 Q_5 Q_6.$$

L'équation de Schrödinger prend la forme

$$(3) \quad - \frac{\partial}{\partial \psi} [J |\overrightarrow{\text{grad}} \psi|^2] + 2JV\psi = 2EJ\psi.$$

Si C représente une trajectoire orthogonale aux variétés $\psi = \text{Cte}$, nous pouvons intégrer directement (3) entre deux points quelconques de C , d'où la relation fondamentale

$$(4) \quad E = \frac{- [J |\overrightarrow{\text{grad}} \psi|^2]_C + 2 \int_C JV\psi d\psi}{2 \int_C J\psi d\psi}.$$

Les applications possibles de (4) dépendront de la plus ou moins grande facilité de calcul du jacobien J et de détermination des trajectoires C . Toutefois, pour des molécules ou atomes présentant des éléments de symétrie, certaines trajectoires C sont immédiatement connues. C'est ainsi que pour le système monoélectronique H_2^+ , l'axe joignant les noyaux, de même que tous les axes perpendiculaires à celui-ci au centre de symétrie de la molécule, sont des trajectoires C pour l'état fondamental (liaison

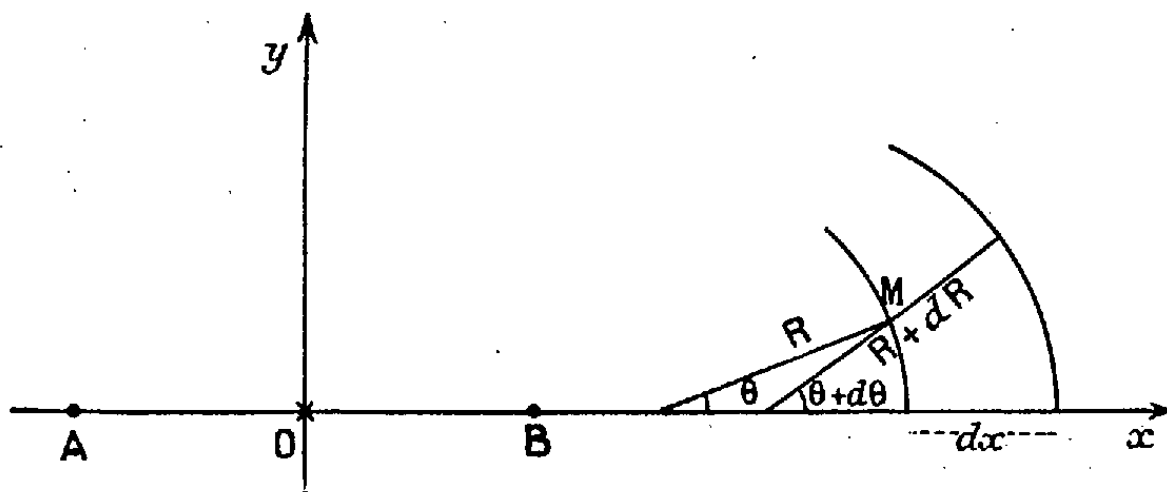
par électron σ). Considérons notamment l'axe Ox passant par les noyaux A et B (fig. 1) et assimilons les surfaces d'isodensité, au voisinage de cet axe, à leurs sphères osculatrices. En désignant par R le rayon de courbure et par θ l'angle définissant un point M appartenant à une trajectoire C infiniment voisine de Ox , on peut écrire

$$(5) \quad \frac{d\theta}{dx - dR} = \frac{\sin \theta}{R} \quad \text{soit encore} \quad \frac{d\theta}{\sin \theta} \neq \frac{d\theta}{\theta} = \frac{dx - dR}{R},$$

d'où

$$(6) \quad \theta = \frac{U}{R} \exp \left[\int \frac{dx}{R} \right],$$

où U est une constante (s'annulant lorsque C coïncide avec Ox) dont les diverses valeurs caractérisent les trajectoires C successives et infiniment voisines de Ox .



Comme, d'autre part, l'élément de volume $d\tau = J d\psi dU d\varphi$ (φ , angle de rotation autour de Ox) vaut également $R^2 \sin \theta (\partial \theta / \partial U) dx dU d\varphi$, on en déduit, d'après (6).

$$(7) \quad J = \frac{U}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)} \exp \left[2 \int \frac{dx}{R} \right]$$

et, par suite,

$$(8) \quad E = \frac{- \left[\frac{\partial \psi}{\partial x} \exp \left\{ 2 \int \frac{dx}{R} \right\} \right]_c + 2 \int_c V \psi \exp \left(2 \int \frac{dx}{R} \right) dx}{2 \int_c \psi \exp \left(2 \int \frac{dx}{R} \right) dx}.$$

Une vérification immédiate de l'exactitude de la formule (8) est possible dans le cas de H_2^+ car son application le long de OB et de Bx en imposant à E de rester constant, quelles que soient les bornes d'intégration le long de C , permet de retrouver les équations différentielles classiques du problème en coordonnées sphéroïdales ⁽²⁾.

La relation (8) est généralisable dans l'espace de configuration pour les problèmes biélectroniques et l'on peut développer deux utilisations principales de ces formules :

1° Si l'on dispose d'une fonction propre approchée ψ , connue par exemple

par l'application de la méthode de variation, le calcul de E par (4) donnera une valeur légèrement différente de celle E' déterminée par

$$(9) \quad E' = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau}$$

et l'écart $E - E'$, nécessairement nul lorsque ψ est la fonction propre exacte, pourra nous renseigner sur la validité de l'approximation utilisée.

2° Si nous nous limitons à une certaine forme analytique de ψ , dépendant de divers paramètres ajustables α, β, \dots , l'utilisation de (4) pour diverses trajectoires C nous conduira à des énergies $E_1(\alpha, \beta, \dots), E_2(\alpha, \beta, \dots), \dots$, qui devront être égales. La résolution du système

$$(10) \quad E_1(\alpha, \beta, \dots) = E_2(\alpha, \beta, \dots) = \dots$$

pourra être effectuée si nous connaissons $(n + 1)$ trajectoires C lorsqu'il y a n paramètres à ajuster. Nous disposons ainsi d'une nouvelle méthode théorique pour l'ajustement des paramètres des fonctions propres approchées.

(*) Séance du 3 août 1959.

(1) Voir par exemple : L. BRILLOUIN, *Les tenseurs en Mécanique et en Élasticité*, Masson, Paris, chap. VII, p. 171.

(2) Voir par exemple : H. EYRING, J. WALTER et G. E. KIMBALL, *Quantum Chemistry*, Wiley, p. 202 et 203.

(Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Physique moléculaire.)

ÉLECTRONIQUE. — *Possibilité d'obtenir une amplification de la densité électronique dans une bouteille magnétique.* Note (*) de MM. JEAN-LOUP DELCROIX et DANIEL QUEMADA, présentée par M. Francis Perrin.

Possibilité d'utiliser la résonance cyclotron dans une machine à miroir magnétique pour diminuer la fuite de particules à travers les deux cols. Discussion du problème de mise en phase des passages successifs d'une même particule à travers le même résonateur. Caractéristiques générales d'un appareil d'études basé sur ces principes.

1. Nous nous sommes proposés d'étudier un dispositif d'accumulation d'électrons entre deux « miroirs magnétiques ». La configuration du champ magnétique est statique, créée par des bobines extérieures alimentées en courant continu. L'injection des électrons, à faible intensité, se fait par une extrémité de la bouteille, parallèlement à l'axe, avec une énergie longitudinale s_0 .

On sait qu'une telle configuration ne permet de confiner des particules entre les deux cols du champ magnétique que si leur énergie transversale p est supérieure à une valeur critique p_c , au-dessous de laquelle il n'y a plus réflexion. Si $\varphi = B_f/B_0$ est le « rapport des miroirs », on a $p_c = s_0/(\varphi - 1)$, et la réflexion des particules ayant une énergie transversale p , a lieu sur le plan où le champ a la valeur B_m telle que

$$\frac{B_m}{B_0} = 1 + \frac{s_0}{p}.$$

Avec le mode d'injection choisi, l'énergie transverse initiale est très inférieure à p_c , et il faut faire appel à un processus non adiabatique qui communiquera aux électrons l'énergie transverse $p_0 > p_c$ désirée. Ce processus non adiabatique est réalisé par résonance cyclotron dans la partie centrale de la bouteille, aménagée en cavité résonnante.

2. L'augmentation de la densité peut être obtenue par superposition des effets des passages successifs dans le résonateur.

La première résonance a lieu sur des électrons de vitesse transverse initiale nulle. A la sortie du résonateur, la vitesse transverse $v_s^{(1)}$ d'un électron a un module V_0 et un azimuth α_1 . Ce module V_0 et cet azimuth α_1 peuvent être rendus pratiquement indépendants de la phase du champ H.F. à l'instant d'entrée dans le résonateur. Ainsi tous les électrons gagneront très sensiblement la même énergie transverse $p_0 = (1/2) m V_0^2$ lors du premier passage.

3. En raison du caractère supposé adiabatique du miroir magnétique, les électrons après réflexion, se présentent à l'entrée du résonateur pour le deuxième passage avec une vitesse $v_E^{(2)}$ de même module V_0 mais dont l'azimuth α_2 diffère en général de α_1 . Il en résulte une différence de phase φ_1 entre le vecteur vitesse $v_E^{(2)}$ et le champ électrique H. F. Suivant la valeur de φ_1 , la vitesse $v_s^{(2)}$ aura un module quelconque compris entre zéro

et $2V_0$. Ce qui conduit à un étalement de la répartition des vitesses transverses dans l'espace des phases, si toutes les valeurs de φ_1 sont également probables.

On voit cet « étalement » sur le graphique de la figure 1 et l'existence d'une phase critique φ_c telle que pour $\varphi_c < \varphi < \pi$, toutes les particules s'échappent (en ordonnées p/p_1 où p_1 est l'énergie transverse communiquée

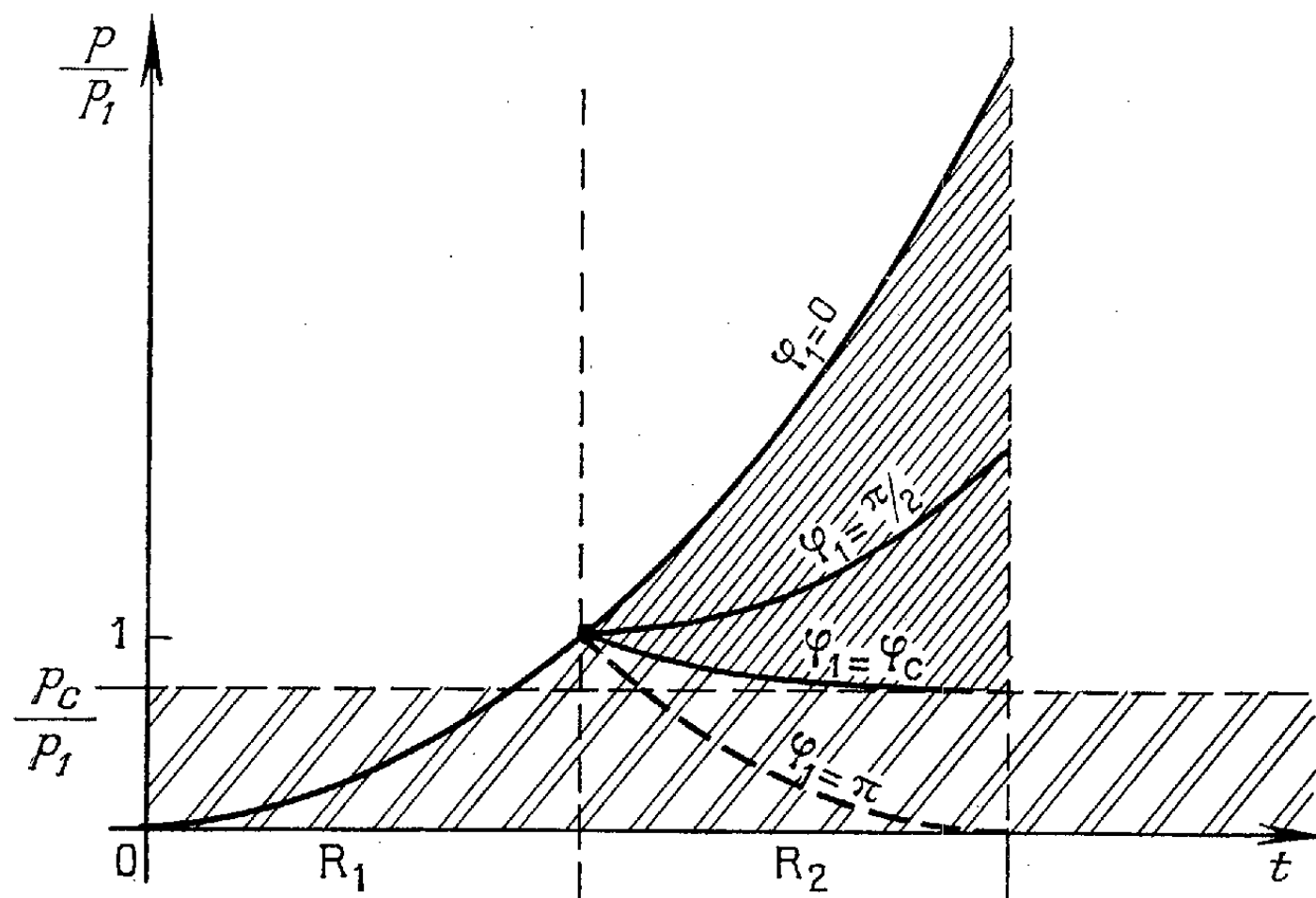


Fig. 1.

aux électrons par la première résonance; en abscisses, les durées des résonances successives, mises les unes à la suite des autres, abstraction faite des intervalles de temps entre une « sortie » de résonance et l'« entrée » qui la suit).

Cependant, on peut montrer qu'un choix judicieux de paramètres, en particulier de la répartition de B , permettrait théoriquement la mise en phase pour n résonances, le nombre n n'étant limité en fait que par le caractère de plus en plus critique des réglages à réaliser. Le vecteur vitesse $v_s^{(n)}$ aurait alors pour module nV_0 , et le vecteur $v_e^{(n+1)}$, de même module, aurait un azimuth α_{n+1} auquel correspond une différence de phase φ_n avec le champ H. F., φ_n étant alors différent de $2k\pi$. A partir de ce moment, toutes les conditions sont en principe déterminées et l'on peut encore observer peu ou beaucoup de passages avant que la particule s'échappe par un col. Seul un calcul de proche en proche — à effectuer sur une machine — pourrait donner la solution.

4. Mais en réalité, les inhomogénéités, la courbure du champ magnétique, sa variation en fonction de la distance à l'axe, les inhomogénéités du champ E de l'onde H. F. et, aussi les collisions et les effets de dérive dès que la densité deviendra importante, rendent inévitable un étalement résiduel.

La figure 2 montre (en traits gras) une évolution possible de l'énergie d'une particule.

Dès que le point figuratif M_n pénétrera dans la bande hachurée, la particule s'échappera. Il y a là une analogie très nette avec le problème de la marche au hasard, ce qui met en évidence l'importance qu'il y a à réussir la mise en phase — même approximative — pour le plus grand nombre

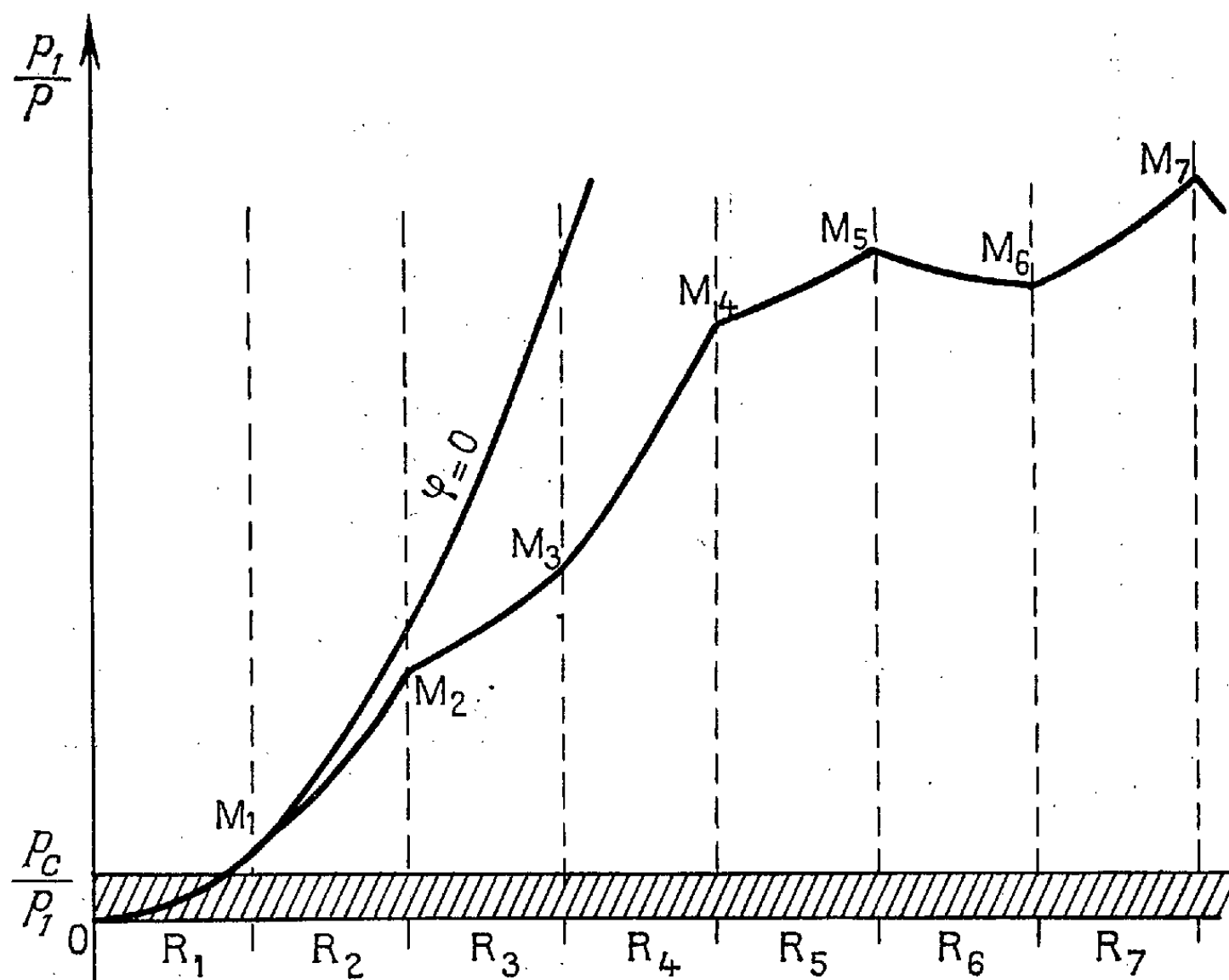


Fig. 2.

de résonances initiales : le point figuratif s'éloignera d'autant plus ($p_n/p_1 = n^2$) de cette bande interdite, et le nombre de passages pour y revenir sera d'autant plus important.

5. Des considérations théoriques diverses (recherche d'une mise en phase automatique, de trajectoires périodiques dans l'espace des vitesses, etc.) permettraient d'améliorer le dispositif étudié ici. Il est toutefois évident que ces considérations auraient un caractère par trop académique.

C'est pourquoi la construction d'un appareil basé sur ces principes, a été entreprise au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure. Les caractéristiques en sont les suivantes :

Enceinte à vide : cylindre de diamètre, 20 cm; longueur, 200 cm.

Champ magnétique : 1 000 gauss dans la région centrale, 2 500 gauss aux cols.

Injection des électrons : électrons de 140 eV, ce qui correspond à 10^6 degrés; intensité du faisceau : 100 mA.

Champ H. F. : $\lambda = 10$ cm; puissance, 30 W.

(*) Séance du 8 juin 1959.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur la possibilité de formation d'un plasma thermonucléaire par injection d'ions accélérés dans une configuration magnétique à miroirs.* Note (*) de MM. **FRANÇOIS PRÉVOT**, **PIERRE HUBERT** et **CHRISTIAN GOURDON**, présentée par M. Francis Perrin.

On propose de former un plasma à très haute température par injection d'ions moléculaires rapides dans un champ magnétique de telle façon que les ions injectés à partir d'une source annulaire passent par l'axe de révolution du système et y sont dissociés. Les propriétés de ce mouvement laissent espérer des performances avantageuses de ce mode d'injection. Un exemple numérique d'application est donné.

Les propriétés du mouvement des particules chargées dans les champs électriques et magnétiques ayant la symétrie axiale, peuvent être utilisées pour l'injection des ions en vue de la formation d'un plasma à haute température confiné par le champ magnétique. Rappelons que l'une des équations du mouvement peut être intégrée sous la forme

$$\frac{e}{2\pi m}(\Phi_1 - \Phi_2) = r_1^2 \dot{\theta}_1 - r_2^2 \dot{\theta}_2,$$

entre les limites arbitraires 1 et 2. Φ est le flux magnétique dans un cercle normal à l'axe, centré sur l'axe et passant par la trajectoire. Il en résulte que les trajectoires initialement contenues dans un plan méridien et dans une zone où $\Phi = 0$, pourront passer effectivement par l'axe. Le passage par l'axe dépend d'une condition supplémentaire sur l'énergie des particules accélérées. Cette énergie doit être supérieure à une certaine limite E_0 , telle qu'on ait en tout point

$$\frac{1}{2} m v_{\perp}^2 > \frac{e^2}{8\pi^2 m} \frac{\Phi^2}{r^2},$$

v_{\perp} est la composante de la vitesse perpendiculaire à l'axe.

Si les ions injectés à partir d'une source d'ions annulaire sont moléculaires, ils pourront être dissociés en traversant l'axe sur lequel on aura établi un milieu ionisé tel que l'arc au carbone de Luce par exemple. Cette dissociation pourra se produire également de façon notable par chocs des ions injectés entre eux ainsi qu'avec les électrons qu'ils retiennent, puisque leur concentration au voisinage de l'axe et sur l'axe est très importante par suite de la convergence des trajectoires. Les ions dissociés, dont l'énergie est la moitié de celle des ions incidents, resteront capturés si l'énergie cinétique initiale des ions moléculaires est inférieure à une certaine valeur E_1 . Dans le cas particulier du mouvement plan normal à l'axe et si l'on peut négliger l'effet de la charge d'espace $E_1 = 4E_0$.

Le domaine étendu d'indépendance vis-à-vis de l'énergie initiale des ions confère à cette disposition plusieurs avantages tels que : tolérance vis-à-vis des variations accidentelles du champ magnétique et de la tension

d'accélération; possibilité d'une exploration systématique des paramètres de base sur un même appareil; fonctionnement possible en présence du

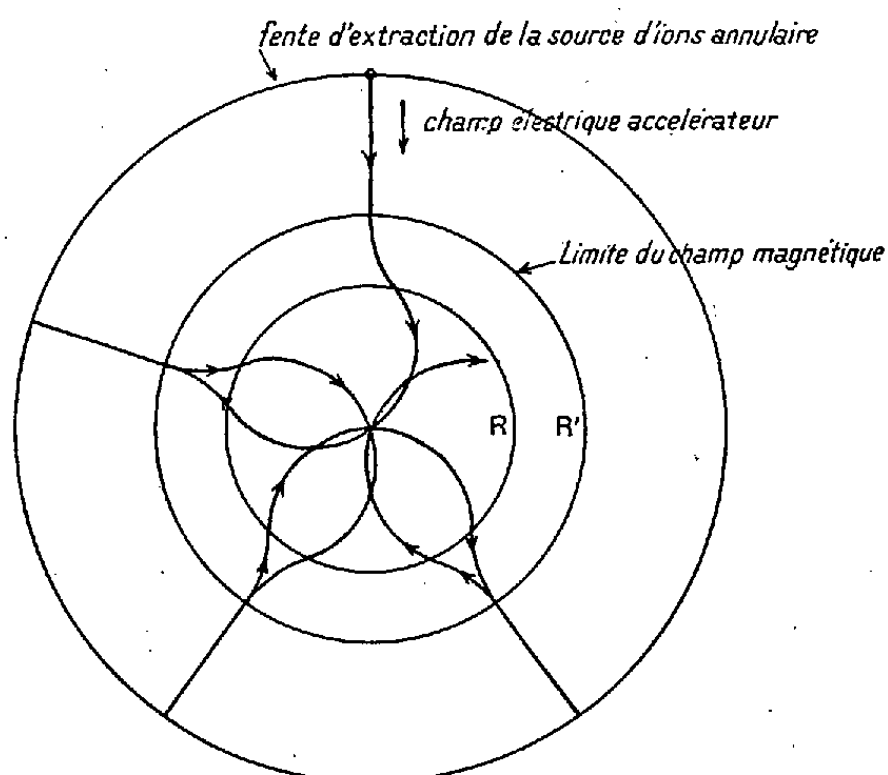


Fig. 1. — Trajectoire d'une particule injectée perpendiculairement à l'axe du système.

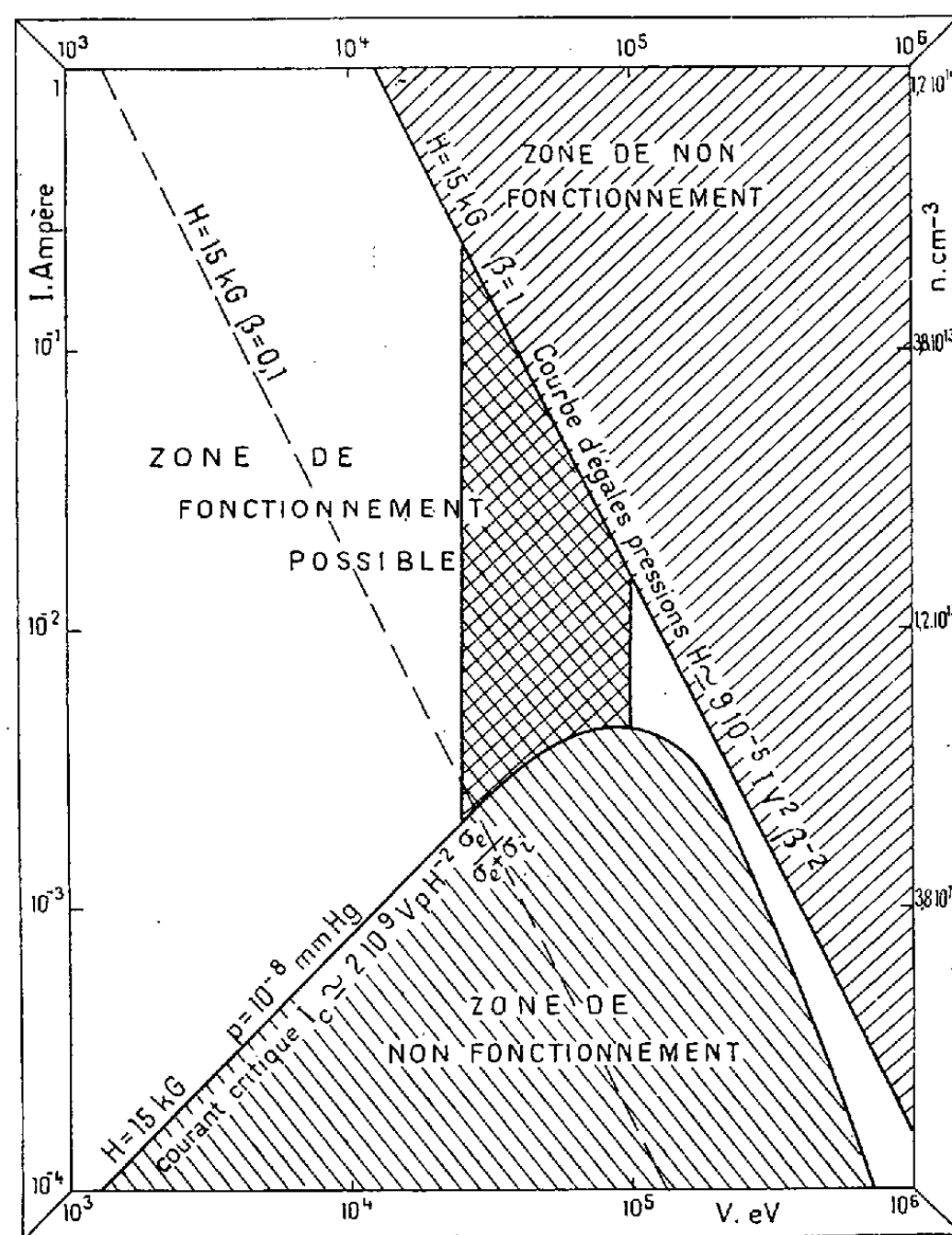


Fig. 2. — Domaine de fonctionnement théorique d'un appareil à miroirs magnétiques et injection ionique. Tension d'injection maximum $2V = 200$ kV. Champ magnétique $H = 1,5 \cdot 10^4$ Gs.

potentiel de la charge d'espace du faisceau injecté. De plus, la symétrie du système et la convergence des trajectoires des ions injectés sont favo-

rables du point de vue de la rapidité des échanges d'énergie par chocs conduisant à la formation du plasma, ainsi que pour la stabilité du plasma. Le courant ionique extrait d'une source annulaire de grande dimension est susceptible d'avoir une intensité très élevée.

Le rendement global de dissociation des ions peut être augmenté par passages multiples sur l'axe. Ceci peut être réalisé de plusieurs façons. On peut laisser les ions sortir du champ magnétique après un passage, se décélérer dans le champ électrique et recommencer un mouvement complet; et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'ils soient perdus ou dissociés. Ce type de mouvement est représenté sur la figure 1. On peut aussi créer une variation du maximum de Φ^2/r^2 le long de l'axe pour provoquer la capture provisoire des ions moléculaires ⁽¹⁾.

Cet ensemble de propriétés confère à cette méthode d'injection des avantages notables par rapport à celle utilisée sur l'appareil DCX à Oak Ridge ⁽²⁾.

L'application de ces propriétés à la création, l'entretien ou le chauffage de plasmas thermonucléaires peut être envisagée de plusieurs façons. Nous considérons ici seulement le cas particulier d'une bouteille simple à miroirs magnétiques et dont la longueur est environ égale au diamètre. L'application de la théorie élémentaire du confinement conduit à une densité n du plasma pour le deutérium

$$n \simeq 2 \cdot 10^8 I^{\frac{1}{2}} H^{\frac{3}{2}},$$

n en (centimètres cubes)⁻¹; I , courant capturé en ampères; H , champ magnétique au centre en gauss.

La figure 2 montre un exemple des conditions de fonctionnement possible d'un tel appareil.

(*) Séance du 3 août 1959.

⁽¹⁾ Certaines des idées ci-dessus ont été proposées par J. G. Linhart, qui a déjà réalisé un magnétron à injection circulaire d'électrons. Le passage multiple sur l'axe a été proposé indépendamment par J. Andreoletti (communications privées).

⁽²⁾ C. F. BARNETT, P. R. BELL, J. S. LUCE, E. D. SHIPLEY et A. SIMON, *Proceedings of the Second International Conference*, Geneva, 1958, 31, p. 298.

(Section de Recherches sur la Fusion Contrôlée,
Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre de Fontenay-aux-Roses.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Extraction par le nitrobenzène du francium et du radium.*
Note (*) de M. **ROLAND MUXART**, Mlle **MICHELINE LEVI** et M. **GEORGES BOUSSIÈRES**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le francium et le radium peuvent être extraits à l'état de tétraphénylborates de leurs solutions aqueuses à pH 9 par le nitrobenzène. La présence de EDTA inhibe l'extraction du radium, mais non celle du francium, ce qui permet de les séparer.

Les composés de francium et de radium sont, en raison de l'électro-positivité élevée de ces deux éléments, généralement plus solubles dans l'eau que dans les solvants organiques. Aucun solvant permettant de les extraire de leurs solutions aqueuses avec un bon rendement n'a été signalé jusqu'à présent dans la littérature.

Cependant, selon une étude de R. C. Fix et J. W. Irvine (¹), les homologues du francium, le cæsium et le rubidium, sont extraits quantitativement à l'échelle des indicateurs radioactifs par le nitrobenzène d'une solution aqueuse de tétraphénylborate de sodium 0,1 M, tamponnée à pH 9. Aussi, il nous a paru intéressant d'examiner le comportement dans les mêmes conditions, du francium ainsi que du radium.

Nous avons utilisé pour nos expériences les isotopes ^{223}Fr (AcK) et ^{223}Ra (AcX). L'actinium K était extrait d'une solution de lanthane actinifère selon la méthode élaborée par Mlle Percy (²) qui consiste à précipiter par un traitement au carbonate de sodium, tous les éléments en solution autres que AcK et AcC'', et à éliminer ensuite ce dernier par coprécipitation avec du chromate de baryum. La solution de AcK ainsi obtenue était neutralisée avec de l'acide chlorhydrique puis évaporée à sec et le résidu repris par de l'eau. L'actinium X était précipité d'une solution de radio-actinium en présence d'une très petite quantité de baryum, par addition d'un mélange d'éther et d'acide chlorhydrique concentré.

Les solutions aqueuses de chlorure de francium ou de radium étaient ajoutées à une solution tampon de borate de sodium à pH 9 puis rendue 0,05 M en tétraphénylborate de sodium par addition d'une solution aqueuse de ce réactif. Cette dernière était préalablement purifiée par contact avec de l'hydroxyde d'aluminium et filtrée. On extrayait ensuite le francium ou le radium en agitant pendant 3 mn ces solutions avec un volume égal de nitrobenzène. Le dosage du francium et du radium dans les solutions aqueuses avant et après extraction s'effectuait par mesure de l'activité des solutions de AcK et des solutions de AcX (à l'équilibre avec ses descendants) soit avec un compteur à liquide, soit avec un compteur Geiger-Müller à paroi mince.

Dans les conditions indiquées ci-dessus l'extraction du francium est, comme celle du rubidium et du cæsium, pratiquement quantitative (supérieure à 99 %); quant au radium, il est extrait dans la proportion

d'environ 90 %. Les deux éléments les plus électropositifs des groupes des éléments alcalins et alcalino-terreux forment donc des tétraphénylborates extractibles par le nitrobenzène. La formation des espèces extraites qui seraient du type « association d'ions » doit être favorisée pour les éléments d'un même groupe, par la diminution du rayon des ions en solution lorsque croît le numéro atomique [voir Bjerrum ⁽³⁾].

Nous avons observé par ailleurs que la présence dans la phase aqueuse du sel de sodium de l'acide éthylènediaminetétracétique (solution à 1 %) ne modifie pas l'extraction du francium, mais inhibe complètement celle du radium. Par conséquent, le complexe éthylènediaminetétracétique (EDTA) de radium, qui est le moins stable de la série des complexes alcalino-terreux ⁽⁴⁾, n'est pas sensiblement ionisé à pH 9.

Nous avons vérifié sur des mélanges, qu'en présence de EDTA, l'extraction du tétraphénylborate de francium permet de séparer cet élément du radium. D'autres séparations sont possibles, et en particulier, l'actinium K contaminé par les descendants de ²²⁷Ac peut être purifié de cette façon en une quinzaine de minutes; seul l'actinium C'' (²⁰⁷Tl), dont la période n'est que de 4,76 mn, n'est pas éliminé. Le thallium à l'état monovalent a donc dans ce mode d'extraction un comportement analogue à celui des métaux alcalins lourds.

Le francium ou le radium présent dans le nitrobenzène peut être extrait à nouveau en phase aqueuse par lavage de la phase organique avec de l'acide chlorhydrique 1 N. Un lavage à volume égal est suffisant pour récupérer le radium, mais deux sont nécessaires dans le cas du francium.

(*) Séance du 27 juillet 1959.

⁽¹⁾ R. C. FIX et J. W. IRVINE, *Mass. Inst. Technol., Lab. Nuclear Science, Progr. Rept.*, 30 novembre 1955.

⁽²⁾ M. PEREY, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 797.

⁽³⁾ N. BJERRUM, *Kgl. Danske Selskab.*, 7, n° 9, 1926; R. M. FUOSS et C. A. KRAUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 1019.

⁽⁴⁾ F. WELCHER, *The analytical uses of ethylenediaminetetracetic acid*, D. Van Nostrand Company, Inc. New-York, 1958, p. 9 et 308.

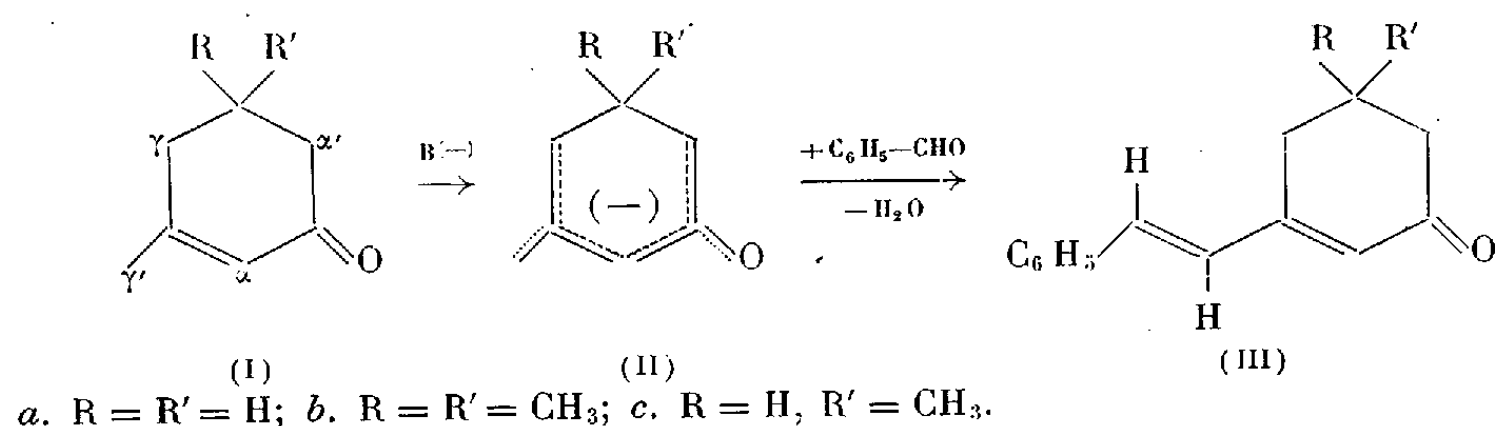
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure des dérivés benzylidéniques de quelques cyclohexénones*. Note (*) de M. JEAN-MARIE CONIA et M^{lle} UNA O'LEARY, présentée par M. Marcel Delépine.

L'isophorone (Ib) et la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (Ia) subissent l'une et l'autre, par condensation alcaline avec le benzaldéhyde la benzylidénation vinylogique sur le carbone exocyclique, conduisant respectivement à : la diméthyl-5.5 styryl-3 cyclohexène-2 one-1 (IIIb), F 78°,5 et à la styryl-3 cyclohexène-2 one-1 (IIIa), F 66°.

Les dérivés benzylidéniques des cétones saturées ont une structure le plus souvent bien connue, vu que le nombre de points d'attache possibles du radical benzylidène est nécessairement inférieur ou égal à deux (le ou les CH₂ en α et α' du CO). Il en va différemment pour les dérivés benzylidéniques des cétones éthyléniques; bien qu'utilisés parfois pour caractériser ces dernières, leur formule est généralement imprécise. Cornubert et Borrel (1) ont décrit le dérivé benzylidénique de diverses cyclénones du type (I), qu'ils ont obtenu par condensation alcaline (ou acide) avec le benzaldéhyde. Ils n'ont pas proposé de structure pour ces dérivés; mais il a toujours semblé évident que le benzylidène était fixé en α' ; ainsi French (2) les a choisis, entre autres composés du même genre, comme corps de référence pour établir les règles donnant les maximums d'absorption ultraviolette du chromophore $C=C-C-C=C$.



Or, la condensation alcaline d'une cétone α,β -éthylénique [(I), par exemple] avec le benzaldéhyde peut avoir lieu théoriquement sur les carbones α' et α (dans ce deuxième cas avec migration de la double liaison en $\beta\gamma$) et, par vinylogie, sur les carbones γ et γ' , selon que l'attaque du carbanion (II) par le carbonyle aldéhydique se produira sur l'un ou l'autre de ces quatre carbones.



La condensation du benzaldéhyde et de l'isophorone (Ib) par l'éthylate de sodium en solution éthanolique, à — 15°, nous a donné deux benzylidène-isophorones :

— la première, F 78°,5 (cristaux légèrement jaunes), déjà décrite (1) qu'on isole par rectification de la couche organique obtenue après reprise

à l'eau chlorhydrique et extraction à l'éther (\bar{E}_{11} 225-235°), puis recristallisation dans le cyclohexane;

— la deuxième, F 199° (cristaux blancs), non encore décrite, beaucoup moins soluble dans l'éther, et qu'on isole au préalable par essorage avant la décantation, puis recristallisation dans l'acétate d'éthyle.

La *benzylidèneisophorone* ($C_{16}H_{18}O$), F 78°5 est la *diméthyl-5.5 styryl-3 cyclohexène-2 one-1* (III b). En effet :

a. La dégradation par l'ozone conduit bien à l'acide benzoïque, F 121° et à l'acide β . β -diméthyl glutarique, F 97-99°.

b. L'hydrogénation catalytique en présence de platine ou de nickel Raney est assez sélective pour donner, par fixation d'une seule molécule H_2 , la *diméthyl-5.5 phénéthyl-3 cyclohexène-2 one-1* : $C_{16}H_{20}O$, \bar{E}_{11} 190-195°, λ_{max}^{EtOH} 238 m μ (7 000); ν (C=O), 1 765 cm^{-1} ; ν (C=C), 1 630 cm^{-1} . Dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 158°. $C_{22}H_{24}O_4N_4$, calculé %, C 64,9; H 5,9; N 13,3; trouvé %, C 64,6; H 6,2; N 12,8.

Cette cétone monoéthylénique, plus pure, a été préparée par synthèse univoque en faisant réagir le bromure de phénéthyl-magnésium sur l'éther énolique de la dimédone. L'identité des deux composés obtenus a été vérifiée par la similitude de leurs spectres infrarouges, ultraviolets [λ_{max} 238 m μ (11 500) pour la cétone pure] et des points de fusion de leur dinitro-2.4 phénylhydrazone (F 158-160°).

c. Le spectre infrarouge de la benzylidèneisophorone, F 78°5, confirme la structure pleinement conjuguée droite (III b) : ν (C=O), 1 645 cm^{-1} ; ν (C=C), 1 615 cm^{-1} ; ν (styrène), 1 585 cm^{-1} ; la double liaison trans CH=CH du groupement styryl est confirmée par les bandes à 1 305 et 955 cm^{-1} (toutes bandes fortes).

d. Enfin le spectre ultraviolet : λ_{max} 236 m μ (9 200) et 326 m μ (34 000) en solution éthanolique fraîche, très proche de celui de la cinnamylidène-acétone [λ_{max} 234 m μ (7 000) et 319 m μ (36 000)] confirme la présence du chromophore $C_6H_5-C=C-C=C-C=O$. Comme on l'a constaté pour d'autres dérivés benzylidéniques, ce spectre évolue assez rapidement avec le temps, le maximum principal subissant un déplacement hypsochrome et hypochrome; après plusieurs jours on n'a plus qu'un maximum λ_{max} 245 m μ (12 000) et un point d'inflexion à 280 m μ (3 000).

Le deuxième isomère, F 199° ($C_{16}H_{18}O$, calculé %, C 84,9; H 7,7; trouvé %, C 84,7; H 8,1) est très différent du premier. Il résiste assez bien à la dégradation par l'ozone et à l'hydrogénation catalytique, l'une et l'autre méthode d'analyse ne nous ayant pas donné de résultats positifs, sauf l'absence d'acide benzoïque dans les produits d'ozonolyse. La diminution nette de la conjugaison et l'absence probable du groupement benzylidène sont confirmées par les spectres infrarouges et ultraviolets : la bande du CO n'apparaît qu'à 1 665 cm^{-1} , celle de double liaison à 1 640 cm^{-1} (faible), tandis que la bande de vibration aromatique normale, à 1 585 cm^{-1} , forte chez (III b) par suite de la présence de la double liaison conjuguée

avec le cycle benzénique, est très faible ici; un seul maximum de conjugaison $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 246 m μ (10 700), qui n'évolue pas avec le temps, est constaté dans l'ultraviolet [avec une bande CO à 315 m μ (56)].

Il est donc peu probable que ce composé, F 199°, soit un dérivé benzylidénique normal avec le groupement benzylidène en α , γ ou γ' , même si l'on tient compte de la torsion que subirait un tel groupement dans l'une ou l'autre de ces trois positions.

La condensation alcaline du benzaldéhyde et de la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (I a), conduite dans les mêmes conditions que pour l'isophorone, n'a permis d'isoler (rendement faible) qu'un seul dérivé benzylidénique, F 66°, non encore décrit, de structure (III a). Il s'agit de la styryl-3 cyclohexène-2 one-1. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$, calculé %, C 84,8; H 7,1; trouvé %, C 85,0; H 7,4.

En effet, la dégradation par l'ozone conduit aux acides benzoïque, F 121° et glutarique, F 94-95°.

Le spectre infrarouge est très proche de celui de (III b) : on retrouve les mêmes cinq bandes fortes citées ci-dessus, les différences essentielles n'apparaissant que dans les régions du gem. diméthyle à 1370 et 1150 cm^{-1} . Le spectre ultraviolet est, lui aussi, voisin de celui de (III b) : $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 235 m μ (11 200) et 323 m μ (25 000) donnant lieu aux mêmes variations avec le temps, mais plus rapidement cette fois, d'où l'imprécision des mesures.

On voit que les cyclohexénones du type (I), tout comme la méthyl-3 cyclopentène-2 one-1 (³), bien qu'ayant un CH_2 en α' , encombré ou non, subissent la benzylidénation vinylogique et qu'elle a lieu sur le carbone exocyclique. Ceci confirme la faible réactivité déjà constatée (⁴) du carbanion (II) dont la charge serait localisée en α' . Le dérivé benzylidénique de la diméthyl-3.5 cyclohexène-2 one-1 (I c) déjà décrit (⁵) et ayant même spectre ultraviolet que (III a) et (III b) (²) doit avoir la structure similaire (III c).

(*) Séance du 31 août 1959.

(¹) R. CORNÜBERT et C. BÖRREL, *Bull. Soc. Chim.*, 45, 1929, p. 1158.

(²) H. S. FRENCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 514.

(³) R. M. ACHESON, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3415.

(⁴) J. M. CONIA, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 680; J. M. CONIA et C. NEVOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 493; J. M. CONIA et A. LE CRAZ, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(⁵) KNÖVENAGEL, *Ann.*, 288, 1895, p. 325.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'absorption dans l'ultraviolet et le visible de quelques carboxy-aniles des arylaldéhydes.*

Note de M. PANOS GRAMMATICAKIS, présentée par M. Marcel Delépine.

Les principales relations spectrales qualitatives entre les *o*-, *m*- et *p*-carboxy-aniles des arylaldéhydes étudiées sont, en première approximation, déterminées par les relations correspondantes entre les dérivés N-substitués des acides aminobenzoïques et les dérivés fonctionnels azotés des arylaldéhydes.

Au cours des recherches chimiques et physiques sur les bases de Schiff ⁽¹⁾, j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet et le visible des carboxy-aniles des différents aldéhydes et cétones aromatiques [*o*-, *m*-, *p*-HOOC.C₆H₄.N : C (R).Ar où R = alcoyle, aryle; Ar = aryle].

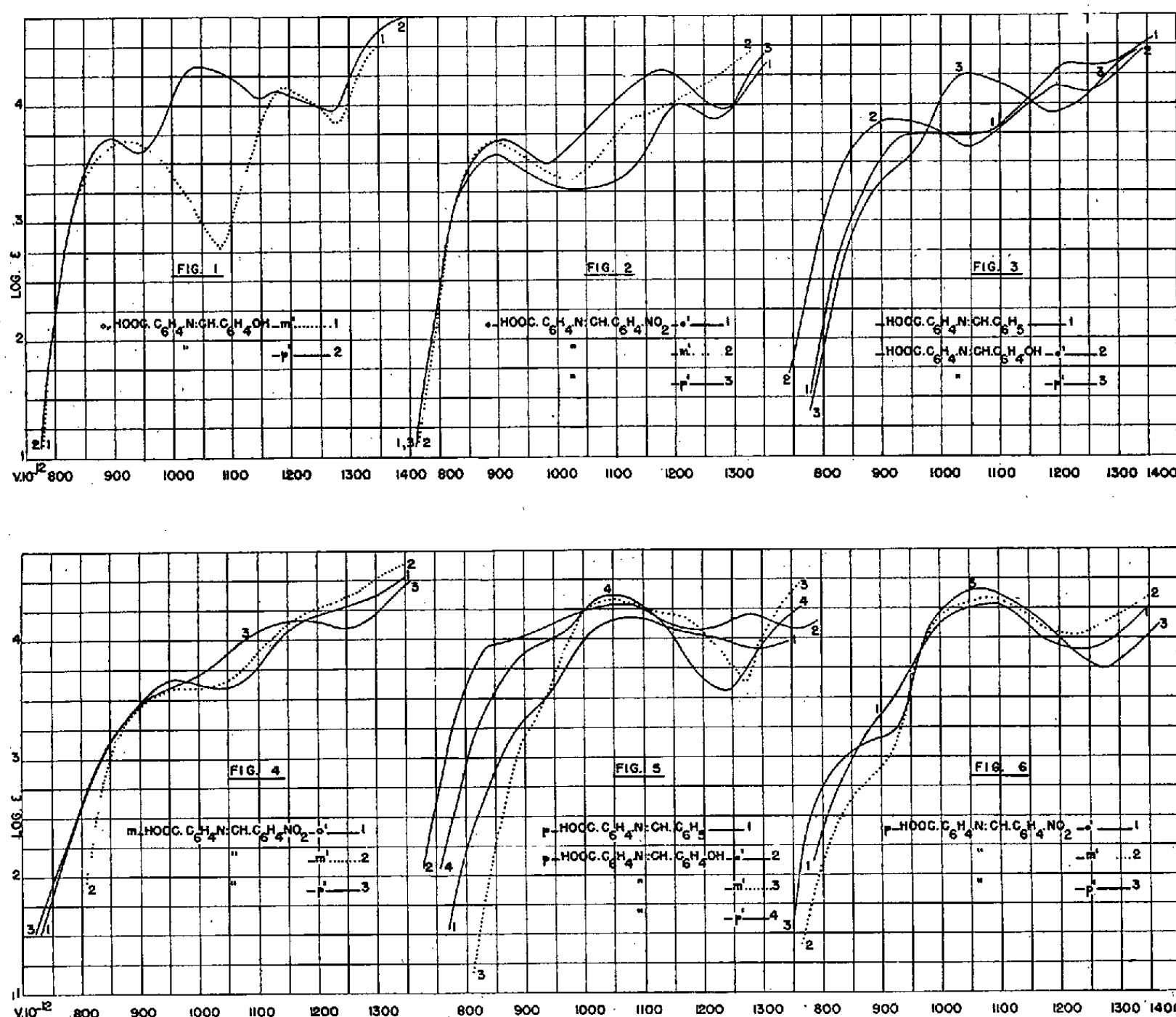
La présente Note contient quelques résultats concernant l'absorption des carboxy-aniles suivantes ⁽²⁾ (R = H; Ar = C₆H₄.X où X = H, OH, NO₂) : *o*-carboxy-aniles des hydroxybenzaldéhydes : *mé*ta [185° (³) aig. presque incolores dans l'éther et jaunes dans l'alcool à 95 %] et *para* (227°, 235°; aig. jaunes), *o*-carboxy-aniles des nitrobenzaldéhydes : *ortho* [173°, 175°; aig. jaunâtres (presque incolores)], *mé*ta [210°, 214°; aig. jaunâtres (presque incolores)] et *para* (170°, 172°; aig. jaunâtres), *m*-carboxy-anile du benzaldéhyde (120°, 126°; aig. incolores dans l'éther), *m*-carboxy-aniles des hydroxybenzaldéhydes : *ortho* (190°, 194°; aig. jaunes), *mé*ta (185°; aig. jaune brique) et *para* (1/3 H₂O) (250°, 256°; aig. rouges dans l'alcool dilué d'eau), *m*-carboxy-aniles des nitrobenzaldéhydes : *ortho* (223°, 226°; aig. jaune paille), *mé*ta (258°, 268°; aig. incolores) et *para* (244°, 254°; aig. jaune citron), *p*-carboxy-anile du benzaldéhyde (188°, 197°; aig. incolores dans l'éther), *p*-carboxy-aniles des hydroxybenzaldéhydes : *ortho* (266°, 272°; aig. soyeuses jaune orangé), *mé*ta [233°, 240°; aig. jaunâtres (presque incolores)] et *para* (1/2 H₂O) (257°, 261°; aig. soyeuses jaunâtres dans l'alcool dilué) et *p*-carboxy-aniles des nitrobenzaldéhydes : *ortho* (260°, 264°; aig. jaune vert), *mé*ta (245°, 250°; aig. presque incolores) et *para* [290°, 292°; aig. jaunâtres (presque incolores)].

Notons que l'absorption de ces substances varie, en général, avec la nature du solvant utilisé et que les principales relations qualitatives entre leurs absorptions dans les différents solvants présentent dans certains cas (*o*-, *m*- et *p*-carboxy-aniles du *p*-hydroxybenzaldéhyde, *m*-carboxy-anile de l'*o*-hydroxybenzaldéhyde, etc.) des anomalies attribuables à des modifications chimiques et physicochimiques dans les conditions expérimentales utilisées pour leur mesure ⁽⁴⁾.

L'étude de l'absorption dans l'alcool à 95 % des carboxy-aniles précédentes montre que (fig. I, II, III, IV, V et VI) :

1° La forme de leurs courbes est, approximativement, indépendante de la nature et de la position du groupement X, excepté celle de la *m*- et

p-carboxy-anile de l'*o*-hydroxybenzaldéhyde; elle est, principalement, conditionnée par la forme spectrale de l'*o*-, *m*- et *p*-aminobenzoïque. Les interactions spectrales du groupement COOH avec le OH et le NO₂ dans le cas des carboxy-aniles des hydroxy- et nitro-benzaldéhydes d'une part, et dans le cas des acides hydroxy- et nitro-benzoïques d'autre part, présentent quelques analogies (quasi-vinylogie), en accord avec ce qu'on observe pour certains composés du même type spectral (formylaniles, etc. Recherches inédites);



2° Les principales relations spectrales qualitatives entre les carboxy-aniles des arylaldéhydes sont, en général, analogues à celles observées pour des composés spectralement apparentés ⁽¹⁾. Ainsi, par exemple, la fréquence du maximum de la bande A ⁽³⁾ (ou inflexion) la plus proche du visible est plus grande pour les *m*-carboxy-aniles que pour les isomères *o*- et *p*-carboxy-aniles. La fréquence du maximum de la bande la plus intense dans la région étudiée des *o*-, *m*- et *p*-carboxy-aniles des nitrobenzaldéhydes (*o*, *m*, *p*) croît avec la position du NO₂ suivant l'ordre : $p < m < o$ (effet spectral ortho anomal du NO₂) et avec la position du COOH suivant le même ordre : $p < m < o$, en accord avec ce qu'on observe respectivement pour les dérivés fonctionnels azotés des nitrobenzaldéhydes (*o*, *m*, *p*)

et les dérivés N-substitués des acides aminobenzoïques (*o*, *m*, *p*). En plus, les écarts entre les maximums en question des *p*-carboxy-aniles sont plus faibles que ceux entre les *o*- et *m*-carboxy-aniles correspondantes (stabilité spectrale du chromophore $p\text{-HOOC.C}_6\text{H}_4\text{.N:CH.C}_6\text{H}_4\text{--}$).

Ces relations spectrales entre les *o*-, *m*- et *p*-carboxy-aniles des nitrobenzaldéhydes sont, dans une certaine mesure, valables pour les mêmes carboxy-aniles des hydroxybenzaldéhydes (*o*, *m* et *p*) sauf, évidemment, pour celles qui sont instables dans les conditions de leurs mesures.

Je poursuis ces recherches.

(¹) *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 134, 761; 1950, p. 158; 1951, p. 965 *Comptes rendus*, t. 243, 1956, p. 1887.

(²) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 %, l'alcool absolu et dans le chloroforme et aux concentrations N/400 et N/4 000, N/3 000 et N/1000 et N/10 000 après recristallisation dans les mêmes solvants. Les courbes données dans la présente Note représentent l'absorption des solutions dans l'alcool à 95 %.

(³) Le premier nombre en parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne. Toutes les aniles étudiées ici, préparées suivant les méthodes habituelles, ont été purifiées par des cristallisations dans l'alcool, sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N) est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

(⁴) L'étude des transformations chimiques (hydrolyse, hydratation, formation des complexes métalliques, etc.) et physicochimiques (solvatation, chromoisomérisation, etc.) en fonction des différents facteurs (nature et intensité de la source lumineuse, nature du solvant, concentration, etc.) fera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

(⁵) L'intensité de cette bande (ou inflexion) varie dans le cas de quelques carboxyaniles des hydroxybenzaldéhydes (*p*-carboxy-anile du *p*-hydroxybenzaldéhyde, etc.) avec les conditions utilisées pour leurs mesures.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratation des fluorényl-9 et xanthyl-9 carbinols tertiaires. Nouveaux cas d'élimination suivant la règle d'Hofmann.* Note (*) de MM. JEAN RIGAUDY et KHA-VANG-THANG, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les fluorényl-9 et xanthyl-9 carbinols tertiaires se déshydratent en donnant les oléfines les plus substituées lorsqu'ils portent deux radicaux CH_3 et les oléfines les moins substituées lorsqu'ils portent des radicaux mixtes, C_6H_5 et CH_3 .

Nous avons précédemment montré ⁽¹⁾ que les alcools mésodihydro-anthracéniques tertiaires du type VII étaient susceptibles d'être déshydratés, par H_2SO_4 en solution à 10 % dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, de deux manières différentes selon la nature du reste R. Avec $\text{R} = \text{CH}_3$, la déshydratation conduisait à l'oléfine méso, III a, la plus substituée, normalement attendue d'après la règle de Saytzeff. Au contraire, avec $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, la perte d'eau s'effectuait dans un sens conforme à celui des éliminations d'Hofmann et l'on obtenait l'oléfine en chaîne latérale XI b, la moins substituée.

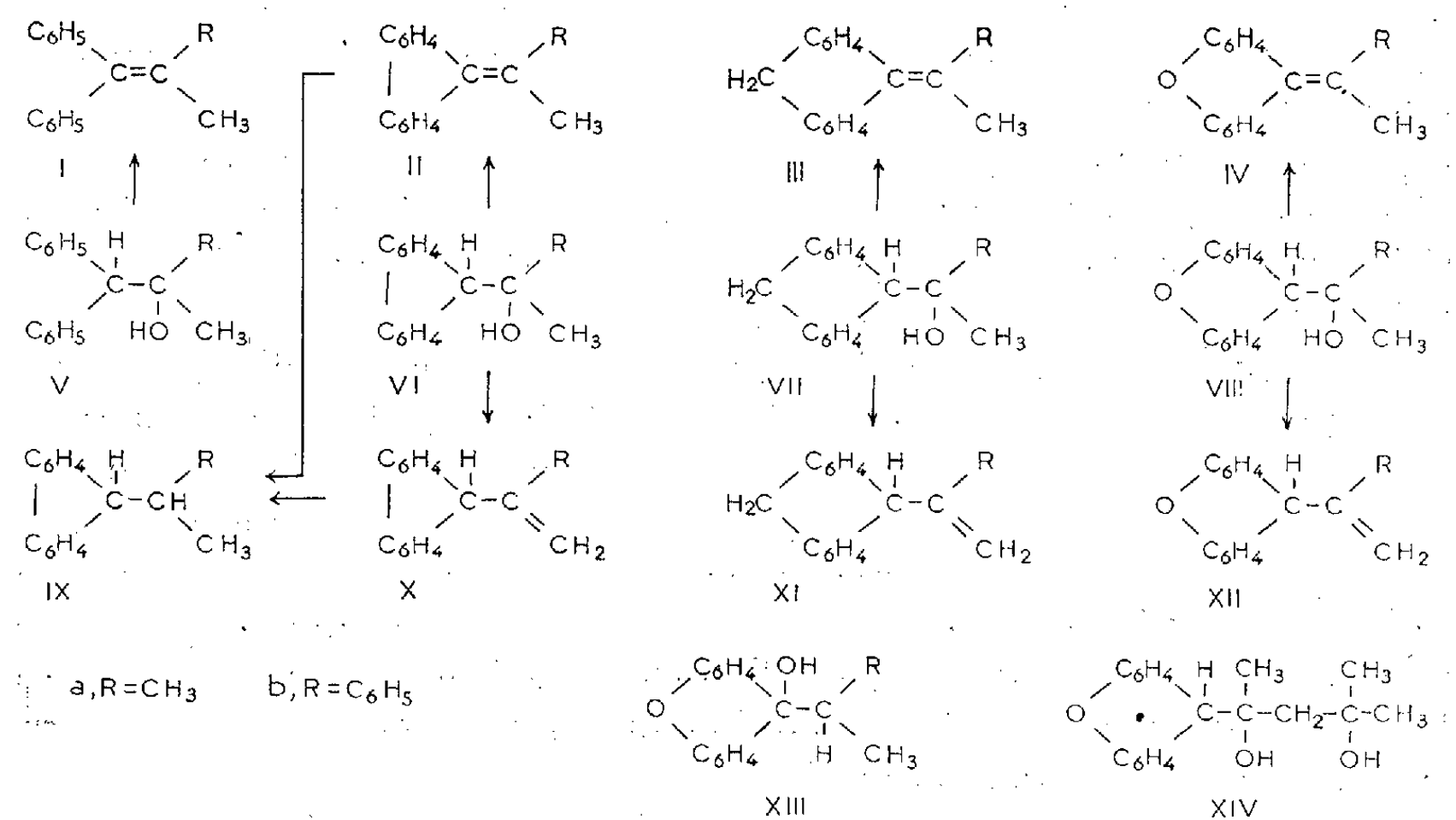
Une telle anomalie de déshydratation de l'alcool à radicaux mixtes ne paraît pas se retrouver dans la série du diphenylméthane où selon divers auteurs ⁽²⁾, ⁽³⁾, le triphényl-1.1.2 propanol-2, Vb, conduit par distillation en présence de H_2SO_4 au triphényl-1.1.2 propène-1, Ib. On pouvait donc l'attribuer en premier lieu au maintien en position fixe des phényles géminés du fait de leur incorporation dans le squelette dihydro-anthracénique et l'on devait alors l'observer également dans les séries du fluorène et du xanthène où une fixation analogue intervient. C'est ce qu'il nous a paru souhaitable de vérifier.

Le fluorényl-9 diméthylcarbinol, VI a, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$, avait été précédemment décrit par plusieurs auteurs ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, qui, en soumettant son ester chlorhydrique à l'action de la pyridine, avaient obtenu un hydrocarbure, F d'après ⁽⁴⁾ 89° , F d'après ^(5a) et ^(5b) $113-117^\circ$, considéré comme étant l'isopropylidène-9 fluorène, II a, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$. D'après ⁽⁶⁾, un traitement analogue appliqué à l'isopropyl-9 fluorénol conduisait au même hydrocarbure, F 113° . Nous avons tout d'abord vérifié que la déshydratation directe de VIa par action à froid de H_2SO_4 en solution acétique ou par chauffage avec $(\text{CO}_2\text{H})_2$, aboutit à un hydrocarbure unique, F_{inst} 114° , qui est bien II a, car il est scindé par ozonolyse en fluorénone (80 %) et acétone [isolée sous forme de dinitro-2.4 phénylhydrazone (50 %)].

Par condensation du fluorényl-9 lithium sur l'acétophénone, nous avons ensuite préparé le fluorényl-9 méthylphénylcarbinol, VI b, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}$, F_{inst} 108° , non encore décrit. Dans des conditions identiques à celles qui avaient été utilisées pour VI a, l'alcool VI b se déshydrate en un hydrocarbure, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}$, F_{inst} 88° , qui est très certainement le (phényl-1' vinyl)-9 fluorène, X b, car il est coupé par ozonolyse à -30° en benzoyl-9

fluorène (85 %) et méthanal [isolé sous forme de combinaison avec la dimédone (20 %)].

Contrairement à ce qui avait été constaté en série dihydroanthracénique ⁽¹⁾, les deux oléfines inégalement substituées II *a* et X *b* ne se différen-
ciaient pas par leurs vitesses d'hydrogénation catalytique au nickel Raney, les deux conduisant rapidement aux hydrocarbures saturés correspondants : isopropyl-9 fluorène, IX *a*, C₁₆H₁₆, F_{tube} 53° [F d'après ^(5a) 53-55°] et (phényl-1' éthyl)-9 fluorène, IX *b*, C₂₁H₁₈, F_{inst} 86°. Toutefois la compa-
raison des spectres d'absorption ultraviolette et infrarouge des hydro-
carbures II *a* et IX *a* d'une part, X *b* et IX *b*, d'autre part, confirmait tout à fait les constitutions attribuées ⁽⁷⁾.



Dans la série du xanthène, les deux alcools du type VIII étaient inconnus. Nous avons pu obtenir le xanthyl-9 diméthylcarbinol, VIII *a*, C₁₆H₁₆O₂, F_{inst} 115°, par deux condensations différentes : celle de CH₃MgI sur le carbométhoxy-9 xanthène et celle du xanthyl-9 lithium sur l'acétone. La seconde voie, *a priori* la plus courte, se trouve compliquée par la nécessité de purifier l'alcool VIII *a* par chromatographie sur Al₂O₃ car on l'obtient souillé de dixanthyle et d'un autre alcool, F_{inst} 133°, que nous n'avons pas étudié, mais dont les pourcentages analytiques s'accordent avec la formule brute C₁₉H₂₂O₃ du composé XIV qui pourrait se former par condensation du xanthyl-9 lithium sur le diacétone alcool. Par reflux dans (CH₃CO)₂O, l'alcool VIII *a* donne un acétate, C₁₈H₁₈O₃, F_{inst} 99°.

L'alcool VIII *a* ne pouvait être déshydraté ni par H₂SO₄ en solution acétique à 10 % car il se forme alors l'acétate, ni par H₂SO₄ concentré à froid qui conduit après traitement par la glace à l'isopropyl-9 xanthidrol, XIII *a*, C₁₆H₁₆O₂, F_{inst} 76°, déjà décrit [F d'après ⁽⁸⁾ 75°]. De même, un chauffage à 140° avec (CO₂H)₂ laissait VIII *a* inaltéré. La déshydra-

tation a toutefois été réalisée d'une manière indirecte par action de POCl_3 à 0° sur une solution de VIII *a* dans la pyridine. Le composé ainsi obtenu, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$, $F_{\text{inst}} 82^\circ$, est certainement l'isopropylidène-9 xanthène, IV *a*, car on l'obtient également par déshydratation de XIII *a* dans des conditions analogues. De plus, il est scindé par l'ozone à -50° en xanthone (87 %) et acétone [isolée sous forme de dinitro-2.4 phénylhydrazone (56 %)].

La condensation du xanthyl-9 lithium sur l'acétophénone en vue d'obtenir le xanthyl-9 méthylphénylcarbinol VIII *b*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$, nous a conduits à une résine qui n'a pu être cristallisée, même après séparation du dixanthyle par chromatographie sur Al_2O_3 activée. Toutefois par reflux dans $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, cette résine fournissait un acétate, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3$, $F_{\text{inst}} 128^\circ$; nous l'avons alors soumise au chauffage à 140° avec $(\text{CO}_2\text{H})_2$ ce qui donnait le composé déshydraté cristallisé, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$, $F_{\text{inst}} 69^\circ$ (54 %). Il ne semble pas douteux que ce composé soit le (phényl-1' vinyl)-9 xanthène, XII *b*, bien que les résultats de la coupure à l'ozone aient rendu délicat le choix entre les deux structures possibles. En effet, après ozonolyse à température ordinaire, on recueillait de la xanthone (60 %) mais l'on caractérisait aussi du méthanal [isolé sous forme de combinaison avec la dimédone (22 à 32 %)] et de l'acide benzoïque (43 %). En opérant à -30° , on isolait, à côté du méthanal, un composé instable qui s'altère à l'air en se transformant en xanthone; en outre, dans les deux cas, on ne pouvait déceler aucune trace d'acétophénone. Le composé déshydraté doit donc être scindé par l'ozone en méthanal et benzoyl-9 xanthène, lequel par autoxydation suivie de coupure, se dégrade en xanthone et acide benzoïque.

Il faut ajouter que les spectres d'absorption ultraviolette et infrarouge étaient en accord avec les constitutions IV *a* et XII *b* (*).

Les alcools à radicaux mixtes des séries du fluorène et du xanthène comme ceux qui dérivent du dihydroanthracène, se déshydratent donc préférentiellement en les oléfines les moins substituées et il est probable que dans les trois cas il faut en chercher la raison dans l'effet d'encombrement stérique des atomes d'hydrogène « ortho » des phényles géminés qui vient diminuer la stabilité des oléfines les plus substituées II *b*, III *b* et IV *b*, dont on pouvait *a priori* prévoir la formation.

(*) Séance du 7 septembre 1959.

(1) J. RIGAUDY et KHA-VANG-THANG, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 86.

(2) J. LÉVY, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 29, 1921, p. 892.

(3) W. SCHLENK et E. BERGMANN, *Ann. Chem.*, 479, 1930, p. 51.

(4) C. COURTOT, *Ann. Chim.*, [9], 4, 1915, p. 162 et 220.

(5) P. MAITLAND et S. H. TUCKER, *J. Chem. Soc. London* : *a.* 1929, p. 2559; *b.* 1937, p. 1739.

(6) W. SCHLENK et E. BERGMANN, *Ann. Chem.*, 463, 1928, p. 214.

(7) Les spectres d'absorption seront reproduits dans une Publication ultérieure.

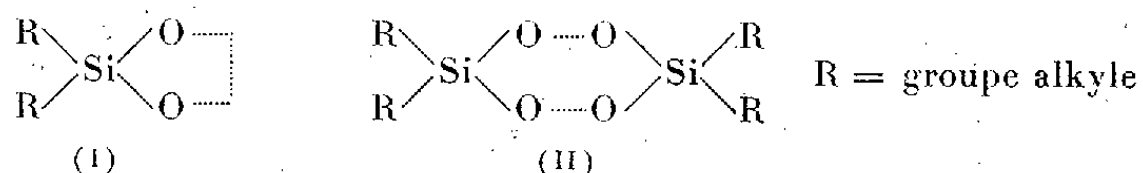
(8) J. B. CONANT, L. F. SMALL et A. W. SLOAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 1751.

(Laboratoire de Chimie organique
de l'École Supérieure de Physique et Chimie industrielles,
10, rue Vauquelin, Paris, 5^e.)

CHIMIE ORGANOSILICIQUE. — *Effets stériques dans la condensation de composés α -dihydroxylés avec des dérivés dichlorosiliciés. Généralisation.*

Note (*) de MM. **RAYMOND CALAS** et **PAUL NICOU**, présentée par M. Marcel Delépine.

Divers auteurs ont condensé des composés dialkyldichloro (ou dialkyl-dialcoxy) siliciés avec des dérivés dihydroxylés. Ils obtiennent soit l'hétérocycle monomère (I), soit son dimère (II) :



Nous avons envisagé la condensation de dérivés dichlorosiliciés avec différents composés α -dihydroxylés. Les condensations sont effectuées en présence de pyridine ou de triéthylamine, avec ou sans solvant et à différentes températures. Les conditions opératoires n'ont pas d'influence sur la nature du produit de la réaction.

A partir du *diméthyl-dichlorosilane* :

1° Le pyrocatechol donne le *dimère* du (benzènedioxy-1.2) diméthylsilane F 96°.

Si % : trouvé 16,88; calculé pour $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Si})_n$, 16,86; P. M. : trouvé 338; calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}_2$, 332; OH % (Zérewitinoff) = 0.

O. D. Radosavljevic, M. Dragojevic et M. S. Jacovic ⁽¹⁾ signalaient la formation du monomère E_{17} 108°. Nous avons montré que cela était dû à la méthode d'extraction par distillation : en effet le dimère, que nous séparons par cristallisation, se dépolymérise par distillation et l'on retrouve le point d'ébullition 108° sous 17 mm, mais le distillat commence à se dimériser au refroidissement et la dimérisation est complète en deux jours.

2° Le cyclohexanediol-1.2 trans conduit au *dimère* non dépolymérisé par distillation sous pression réduite : dimère du (cyclohexanedioxy-1.2 trans) diméthylsilane F 110°.

Si % : trouvé 16,08; calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Si}_2$, 16,28; P. M. : trouvé 343; calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Si}_2$, 344; OH % (Zérewitinoff) = 0.

3° Avec différents pinacols, on obtient les *monomères* :

Le pinacol donne le tétraméthyléthylènedioxydiméthylsilane déjà signalé ⁽²⁾; le dihydroxy-1.1' dicyclopentyle-1.1' \rightarrow le (dicyclopentyle-1.1' dioxy-1.1') diméthylsilane F 53°.

Si % : trouvé 12,12; calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}$, 12,38; P. M. : trouvé 218; calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}$, 226; OH % (Zérewitinoff) = 0.

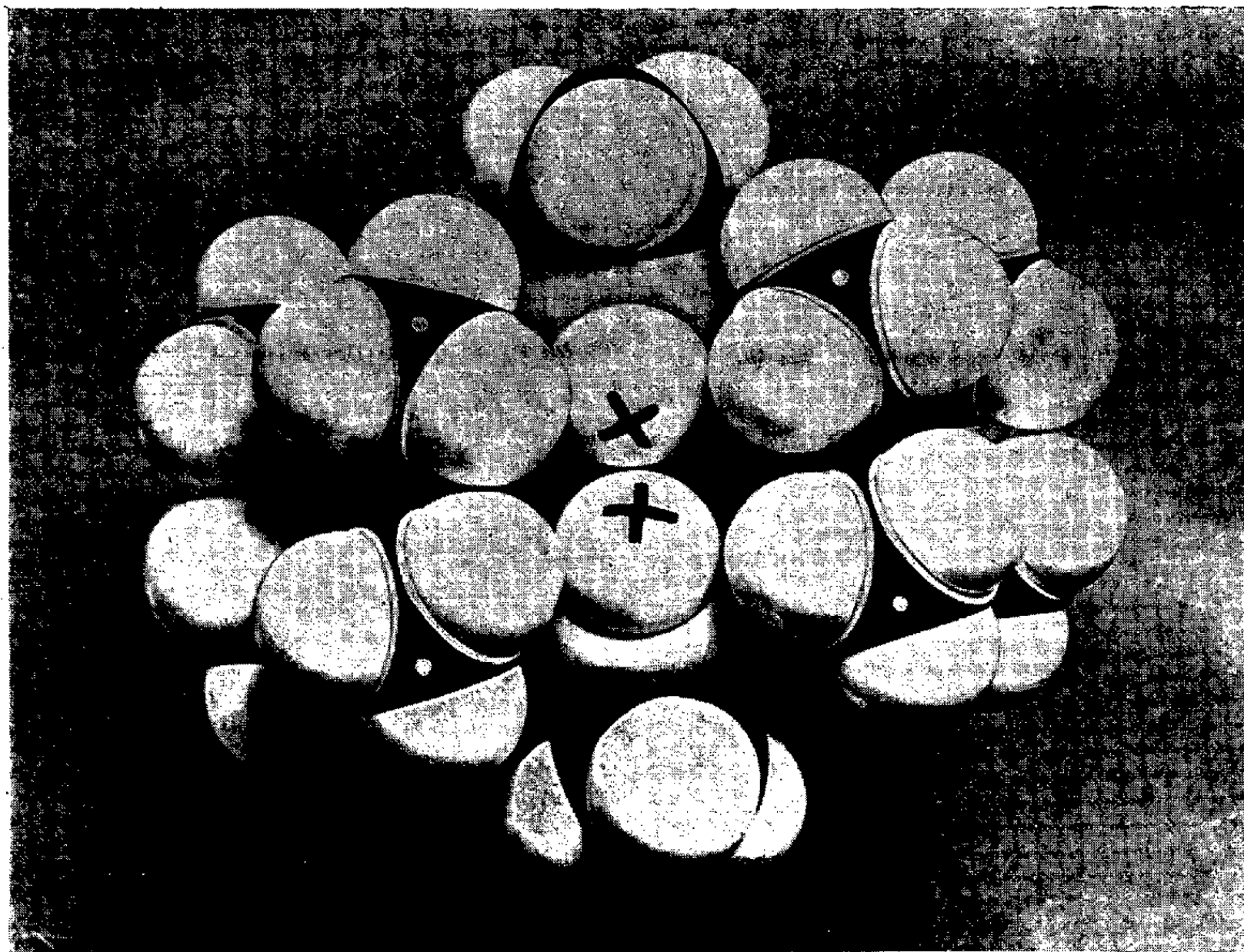
Le dihydroxy-1.1' dicyclohexyle-1.1' \rightarrow le (dicyclohexyle-1.1' dioxy-1.1') diméthylsilane F 61°.

Si % : trouvé 11,10; calculé pour $C_{14}H_{26}O_2Si$, 11,02; P. M. : trouvé 258; calculé pour $C_{14}H_{26}O_2Si$, 254; OH % (Zéréwitinoff) = 0.

A partir du *méthyldichlorosilane* et des pinacols on a les *dimères* :

1° Le pinacol \rightarrow le dimère du (tétraméthyléthylènedioxy) méthylsilane \hat{E}_{15} , 103°.

Si % : trouvé 17,35; calculé pour $(C_7H_{16}O_2Si)_2$, 17,50; P. M. : trouvé 330; calculé pour $C_{14}H_{32}O_4Si_2$, 320; OH % (Zéréwitinoff) = 0;



2° Le dihydroxy-1.1' dicyclopentyle-1.1' \rightarrow le dimère du (dicyclopentyle-1.1' dioxy-1.1') méthylsilane $\hat{E}_{0,5}$, 175°, F vers 50° (le produit, trop soluble, n'a pu être recristallisé).

Si % : trouvé 12,87; calculé pour $C_{11}H_{20}O_2Si$, 13,20; P. M. : trouvé 410; calculé pour $C_{22}H_{40}O_4Si_2$, 424; OH % (Zéréwitinoff) = 0;

3° Le dihydroxy-1.1' dicyclohexyle-1.1' \rightarrow le dimère du (dicyclohexyle-1.1' dioxy-1.1') méthylsilane F 104°.

Si % : trouvé 11,45; calculé pour $C_{26}H_{48}O_4Si_2$, 11,66; P. M. : trouvé 450; calculé pour $C_{26}H_{48}O_4Si_2$, 480; OH % (Zéréwitinoff) = 0.

Nous avons, d'autre part, effectué la condensation du pinacol avec le tétraméthyldichlorodisilylmonoxane qui nous a conduits à l'hétérocycle monomère à sept chaîons \hat{E}_{40} , 98°,5.

Si % : trouvé 22,35; calculé pour $C_{10}H_{24}O_3Si_2$, 22,58; P. M. : trouvé 241; calculé pour $C_{10}H_{24}O_3Si_2$, 248; OH % (Zéréwitinoff) = 0.

D'autre part, les condensations du diméthyldichlorosilane ⁽³⁾ ou du diméthyldiméthoxysilane ⁽⁴⁾ avec des glycols β , γ , δ , ε , ont donné les hétérocycles monomères correspondants à 6, 7, 8 et 9 chaînons.

L'ensemble de ces résultats nous a permis d'établir que l'obtention soit d'un monomère, soit de son dimère paraissait dépendre directement du facteur stérique :

1° Lorsque le produit de condensation monomère est pentagonal, l'hétérocycle est certainement tendu et il se forme alors le dimère de conformation gauche, non tendu.

2° Cependant la formation du dimère peut être stériquement empêchée par interférence des substituants des carbones fonctionnels et de ceux du silicium; le produit formé est alors l'hétérocycle monomère. C'est ce que nous avons constaté pour la condensation des pinacols avec le diméthyldichlorosilane.

3° En fait, le dimère est notamment possible :

A. Lorsque le silicium étant uni à deux groupes méthyles, l'un des substituants au moins des atomes de carbone fonctionnels est de l'hydrogène.

B. Lorsque les atomes de carbone fonctionnels étant tertiaires, l'un des substituants du silicium est de l'hydrogène.

L'image ci-dessous représentant une des conformations possibles pour la molécule de dimère du (tétraméthyléthylènedioxy) méthylsilane montre bien l'impossibilité de substituer les atomes d'hydrogène (\times) liés au silicium par des groupes méthyles; par contre on voit nettement que si l'on substitue au moins un groupe méthyle (ponctué) lié à chaque carbone fonctionnel par un atome d'hydrogène, il devient possible de remplacer les H (\times) par des groupes méthyles.

4° Si le produit de condensation monomère a une conformation gauche non tendue, ce qui est le cas des hétérocycles au moins hexagonaux, c'est lui qui se forme.

Ces conclusions semblent générales et elles devraient permettre de prévoir *a priori* la nature des produits de condensation des composés dihydroxylés avec les dérivés dichlorosiliciés ou dialcoxysiliciés.

(*) Séance du 7 septembre 1959.

(1) RADOSAVLJEVIC, DRAGOJEVIC et JACOVIC, *Glasnik. Khim. Drushva. Beograd*, 20, 1955, p. 273 et 278.

(2) Brevet français n° 1.161.094, 17 mars 1958, Imperial Chemical Industries.

(3) KRIEBLE et BURKHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2689-2692.

(4) VORONKOV, DAVYDOVA et DOLGOV, *Izvestia. Akad. Nauk. Otdel. Khim. Nauk.*, 1958, p. 698-701. D'après *Chem. Abstracts*, p. 19.912, 52, 1958.

GÉOPHYSIQUE. — *Calcul de la dispersion des ondes de Love de grande période à la surface de la Terre.* Note (*) de Mme NELLY JOBERT, transmise par M. Charles Maurain.

On obtient, par intégration de l'équation différentielle du mouvement, la vitesse de phase des ondes de Love à grande période. Le modèle de Terre utilisé est le modèle (A) de K. Bullen. Le calcul porte sur le mode fondamental et le premier harmonique. Les résultats obtenus pour le mode fondamental sont en bon accord avec les résultats expérimentaux concernant l'onde G.

Le calcul approché de la vitesse de phase des ondes de Love a déjà été effectué par des méthodes basées sur le principe de Rayleigh ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, en particulier pour le modèle (A) de K. Bullen ⁽⁴⁾; nous nous sommes proposé d'obtenir le résultat exact par intégration de l'équation différentielle du mouvement.

Soit φ le déplacement transversal horizontal, $T = 2\pi/p$ la période du mouvement, r la distance au centre, n l'ordre de la fonction sphérique P_n^1 . On a

$$\varphi = r y(r) P_n^1(\cos \theta) \exp(-ipt).$$

$\mu(r)$ est la rigidité, $\rho(r)$ la densité. La solution cherchée doit satisfaire les conditions aux limites

$$y' = 0 \quad \text{pour } r = a = 6\,371 \text{ km (surface terrestre)}$$

$$r = b = 3\,473 \text{ km (surface du noyau liquide)}.$$

Méthode utilisée. — L'intégration numérique a été effectuée à l'aide d'une machine électronique IBM 704, en utilisant la programmation Fortran II. L'équation différentielle a été ramenée à deux équations du premier ordre

$$Y' = \frac{V}{F(X)}, \quad V' = G(X, P)Y,$$

$$X = \frac{a-r}{a}, \quad Y(X) = y(r), \quad P = \frac{p^2 a^2 \rho_0}{\mu_0},$$

Les données $\rho(r)$ et $\mu(r)$ ont été introduites sous forme de fonctions de X déterminées par des sous-programmes; les valeurs de départ des fonctions sont données également par un sous-programme, de façon à pouvoir changer les conditions initiales lorsqu'on veut tenir compte d'une discontinuité superficielle. Les valeurs initiales ont été obtenues par un développement en série de Taylor limité au 5^e ordre. L'intégration se continue ensuite à l'aide d'une formule d'itération correcte au 5^e ordre près. Pour la première intégration on utilise une valeur de P approchée. La valeur finale de V n'est en général pas nulle. La correction DP à apporter à P est donnée par la méthode de Newton ⁽⁵⁾. W étant la fonction associée : $W(X) = \partial V(X)/\partial P$, on a au bout de l'intervalle : $DP = -V/W$.

Parallèlement au calcul de V et Y on procède au calcul des fonctions associées : W et $Z(X) = \partial Y(X)/\partial P$. La correction DP est appliquée automatiquement à la fin de l'intégration et le processus recommence. Le calcul est arrêté lorsque DP/P devient inférieur à 1 %. On utilise alors un intervalle d'intégration dix fois plus petit à titre de vérification.

Les valeurs successives de P convergent rapidement vers la valeur cherchée si l'on part d'une valeur inférieure et d'autant plus vite que n est plus petit. Si l'on part d'une valeur trop supérieure la convergence a lieu en général vers le premier harmonique et non vers le mode fondamental.

RÉSULTATS. — 1. *Vérification de l'exactitude du calcul.* — On résout par cette méthode un problème de valeurs propres dont la solution exacte a déjà été calculée à l'aide de fonctions de Bessel :

$$\mu(r) = \mu_0 \left(\frac{a}{r} \right)^{\frac{5}{2}}, \quad \rho(r) = \rho_0 \left(\frac{a}{r} \right).$$

On a retrouvé le résultat exact pour $n = 2$.

n .	P		$\frac{C}{W_0}$	
	fond.	harm.	fond.	harm.
2	8,803	—	1,184	—
100	11 223	14 105	1,054	1,182

2. *Modèle (A) de K. Bullen.* — Les fonctions $\rho(r)$ et $\mu(r)$ ont été choisies algébriques et elles prennent toutes les valeurs données dans le tableau de K. Bullen ⁽⁴⁾. Leurs dérivées premières sont continues sauf pour la profondeur $h = 413$ km. A la surface, $W_0 = 4,3085$ km/s.

Pour $n = 2$, on obtient une période propre $T = 43,5$ mn en excellent accord avec les valeurs déjà calculées par application du principe de Rayleigh ⁽¹⁾, ⁽³⁾ et très voisine de la valeur correspondant au modèle (B) de K. Bullen où la densité est un peu différente ⁽⁶⁾.

n .	Λ (km).	P		C (km/s)	
		fond.	harm.	fond.	harm.
2	16 012	12,670	—	6,134	—
20	1 952,7	692,3	—	5,530	—
30	1 312,5	1 354	2 708	5,198	7,351
50	792,7	3304	5 698	4,904	6,438
100	298,3	11 855	16 633	4,664	5,529

Sur la figure 1 on a représenté les deux courbes de dispersion obtenues (vitesse de phase C et C_1 en fonction de la longueur d'onde Λ). On a porté également les points calculés pour le mode fondamental par le principe de Rayleigh ⁽¹⁾, ⁽³⁾. On voit que la méthode de H. Takeuchi donne le résultat avec une grande précision. La différence pour les courtes longueurs d'onde peut s'expliquer par une différence dans la valeur de la vitesse W_0 à la surface (4,26 km/s au lieu de 4,31 ici) et un petit effet de courbure.

Pour des longueurs d'onde comprises entre 400 et 2 000 km la vitesse de phase est très voisine d'une fonction linéaire de la longueur d'onde et la vitesse de groupe garde la même valeur 4,5 km/s dans ce domaine, en accord avec les résultats expérimentaux concernant l'onde G ⁽⁷⁾. La vitesse de groupe pour le premier harmonique varie beaucoup plus rapidement et ne semble pas présenter de caractères particuliers intéressants. La présence de la croûte terrestre doit modifier la forme des deux courbes (surtout celle de l'harmonique) pour les courtes longueurs d'onde.

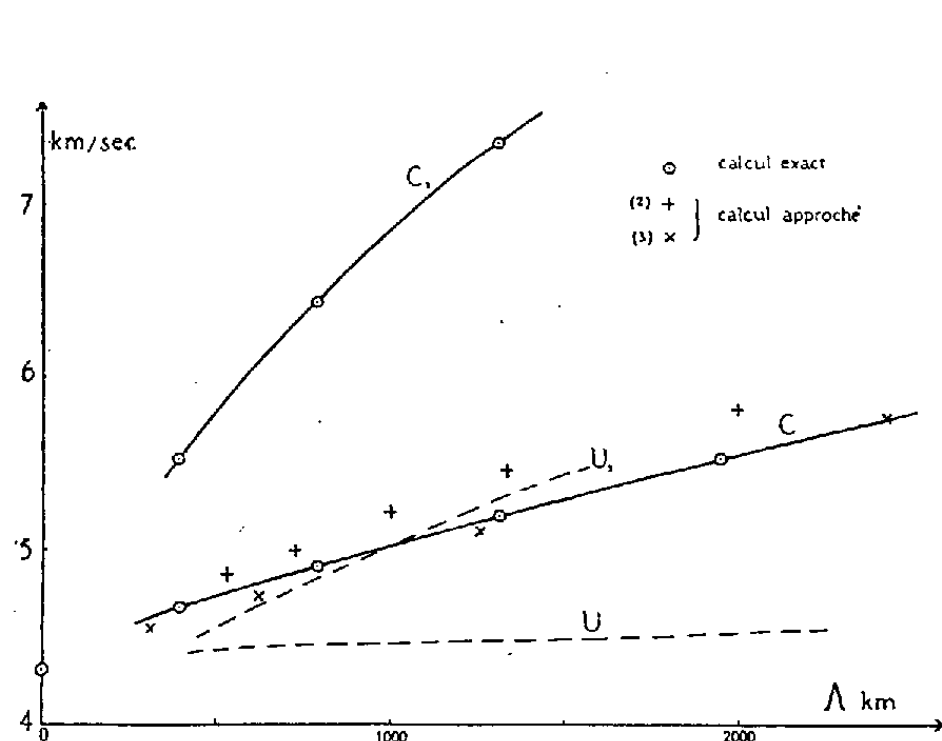


Fig. 1.

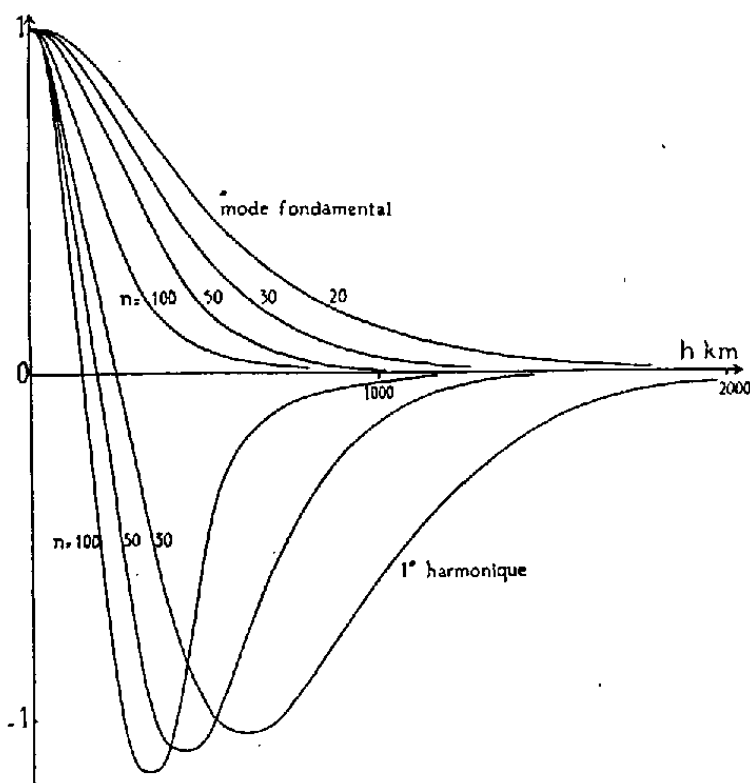


Fig. 2.

La figure 2 montre les déplacements en fonction de la profondeur pour différentes valeurs de n .

Ces calculs ont pu être exécutés grâce à une allocation du Fonds de Recherches de l'Institut Européen de Calcul Scientifique.

(*) Séance du 3 août 1959.

(1) N. JOBERT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1230.

(2) N. JOBERT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1222.

(3) H. TAKEUCHI, *The Geophysical Journal*, 2, 1959, p. 89.

(4) K. BULLEN, *An Introduction to the Theory of Seismology*, Cambridge University Press, p. 218.

(5) L. FOX, *The Numerical Solution of Two-Point Boundary Problems in Ordinary Differential Equations*, Oxford, Clarendon Press, p. 247.

(6) C. L. PEKERIS, H. JAROSCH et Z. ALTERMANN, 1959, *2nd Interim Report on Oscillations of the Earth*, The Weizmann Institute, Rehovot, Israël.

(7) Y. SATÔ, *Bull. Seism. Soc. Amer.*, 48, 1958, p. 231.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la résistance à la sécheresse des Platycerium de Côte-d'Ivoire.* Note de Mme YVETTE BOYER, présentée par M. Raoul Combes.

On compare la déshydratation de corbeilles de *P. stemaria* et de *P. angolense*, la déshydratation et le déficit léthal des frondes d'une part, et des coques d'autre part. Les *Platycerium* sont résistants à la sécheresse grâce à une grande résistance à la déshydratation, ainsi qu'à leur capacité de survie. Toutefois, cette capacité est plus grande pour les frondes que pour les coques.

Les *Platycerium* de Côte-d'Ivoire sont des épiphytes des stations peu ombragées, exposés à l'insolation et à la sécheresse saisonnière. Dans ces conditions, ils doivent présenter une aptitude à résister à la sécheresse, aptitude dont nous avons cherché à établir la nature par des observations sur la résistance et sur la tolérance à la déshydratation.

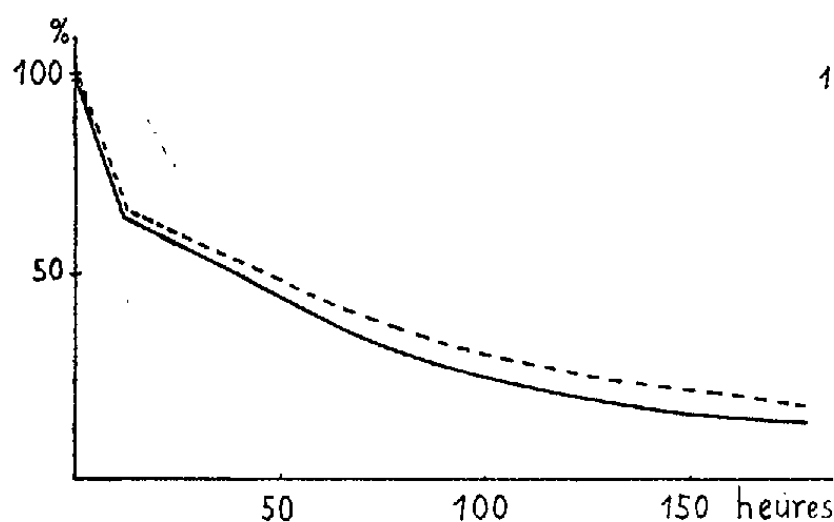


Fig. 1.

Fig. 1. — Courbes comparatives de déshydratation des corbeilles de *P. stemaria* et de *P. angolense*.

En ordonnée : % du poids initial.

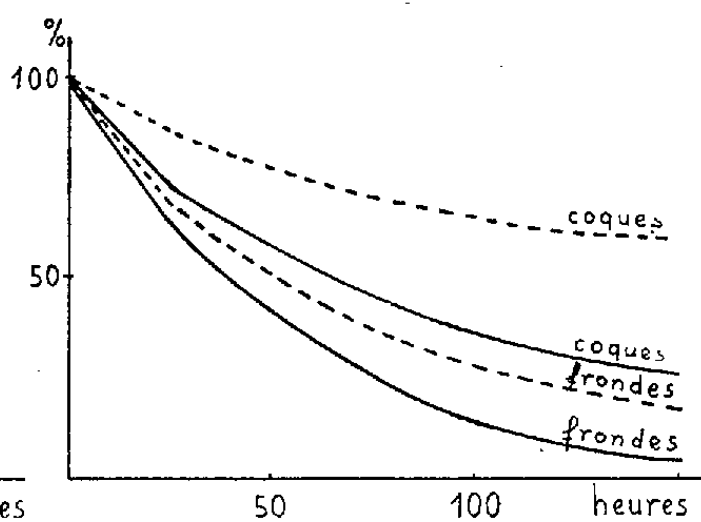


Fig. 2.

Fig. 2. — Courbes de déshydratation des frondes et des coques de *P. stemaria* et de *P. angolense*.

En ordonnée : % de teneur en eau au maximum de turgescence.

Fig. 1 et 2. — Trait continu, *P. angolense*; tirets, *P. stemaria*.

DÉSHYDRATATION. — Nous avons examiné comparativement les déshydratations des corbeilles entières, celles des frondes, et celles des coques détachées, sur les deux espèces : *P. stemaria* et *P. angolense*.

Nous avons choisi du matériel au même stade de développement (complet développement) pour les organes détachés, sensiblement de même taille pour les corbeilles entières (corbeilles jeunes n'ayant pas, ou presque pas constitué de sol, celui-ci pouvant jouer le rôle de réservoir d'eau).

La technique a été la même dans les trois séries : le matériel est d'abord hydraté jusqu'au maximum de turgescence, pesé, mis à faner dans une salle climatisée (22° C, 80-90 % d'humidité relative). La perte de poids est suivie par des pesées régulières.

1^o *Courbes comparatives des déshydratations des corbeilles entières de P. angolense et de P. stemaria.* — La courbe pour chaque espèce présente le même point d'inflexion pour un déficit hydrique de l'ordre de 30 % du poids initial : déshydratation très rapide au début, puis très lente. De plus, la dessiccation est plus rapide pour *P. angolense*.

2^o *Courbes de déshydratation des frondes.* — Les frondes détachées des deux espèces se comportent tout à fait différemment. Les frondes de *P. angolense* résistent moins bien à la déshydratation : pour perdre 25 % de l'eau initialement contenue dans les frondes, il faut 50 h environ à *P. angolense*, près de 120 h à *P. stemaria*.

Afin de rapporter les pertes d'eau à la surface transpirante, nous avons découpé à l'emportepièce de 2 cm de diamètre, des disques dans une même fronde, en distinguant ceux provenant d'une part de l'extrémité, d'autre part de la base de la fronde. La tranche de ces disques est soigneusement enduite d'une pellicule de vaseline. Comme précédemment, les pertes de poids sont suivies par des pesées sur au moins 10 échantillons :

Quantité d'eau moyenne par disque au maximum de turgescence.		Perte de poids en mg/cm ² de surface totale.				
		48 h.	72 h.	102 h.	120 h.	144 h.
<i>P. angolense.</i>						
Extrémité	86 mg	5,3	7,9	9,6	9,9	10,3
Base.....	208 mg	10,1	14,4	18,3	19,7	21,6
Base/extrémité...	2,4	1,9	1,8	1,9	2,0	2,1
<i>P. stemaria.</i>						
Extrémité	195 mg	9,8	13,6	16,4	17,3	18,6
Base.....	312 mg	12,9	19,7	24,5	26,1	28,2
Base/extrémité...	1,6	1,3	1,4	1,5	1,5	1,5

Du tableau précédent, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

a. A surface égale, la transpiration est plus intense à la base qu'à l'extrémité des frondes (double dans le cas de *P. angolense*, dans le rapport 1,3 à 1,5 pour *P. stemaria*).

b. Rapportée à la teneur en eau, la transpiration n'est que légèrement supérieure à la base, surtout au début de la déshydratation, par suite de la capacité hydrique supérieure à la base : 2 fois 1/2 chez *P. angolense*, 1 fois 1/2 chez *P. stemaria*.

c. La comparaison entre les frondes des deux espèces fait ressortir un taux de transpiration sensiblement plus élevé par unité de surface pour *P. angolense*.

3^o *Courbes de déshydratation des coques.* — De même que les frondes, les coques se comportent différemment selon l'espèce considérée : les coques de *P. angolense* transpirent plus par rapport au poids frais comme par rapport à la teneur en eau à saturation, que celles de *P. stemaria*. De plus, les coques transpirent plus que les frondes.

DÉFICIT LÉTHAL. — Les organes détachés (frondes et coques) sont déshydratés jusqu'au moment où, remis en atmosphère saturée, ils ne reprennent pas leur turgescence sur toute leur surface. On considère que le déficit léthal correspond à celui pour lequel la moitié de la surface est nécrosée, et l'on exprime ce déficit par rapport à la teneur en eau au maximum de turgescence.

Les résultats sont les suivants :

	<i>P. stemaria.</i>		<i>P. angolense.</i>	
	Frondes.	Coques.	Frondes.	Coques.
Déficit léthal (%).....	90,7	97,1	99,0	97,3
Durée (*) (jours).....	18	7	10	7

(*) Durée de dessiccation nécessaire pour atteindre le déficit léthal dans une salle à 30-40 % d'humidité relative et à 25°C.

Les valeurs extrêmement élevées du déficit supportable par les *Platy-
cerium* traduisent leur capacité de survivre en état d'anhydrobiose, tant pour les coques que pour les frondes. Du point de vue écologique, il est intéressant de considérer le temps après lequel le déficit léthal est atteint. Notre expérience, dont les conditions sont, en valeur absolue, bien différentes des conditions réelles, montre une résistance identique des coques chez les deux espèces, alors que celle des frondes est faiblement supérieure chez *P. angolense*, fortement chez *P. stemaria*.

Les *Platy-
cerium* étudiés sont donc remarquables :

1° Par la lenteur de déshydratation des corbeilles entières, aussi bien que des organes détachés;

2° Par leur capacité à subir une déshydratation élevée.

Les frondes de *P. angolense*, comparativement à *P. stemaria*, semblent par une déshydratation plus rapide résister moins bien à la sécheresse, malgré un déficit léthal plus élevé.

Pour une espèce donnée, les frondes et les coques ont un comportement différent : les coques transpirent plus que les frondes et atteignent leur déficit léthal plus rapidement. Cependant, la différence de comportement à la résistance à la sécheresse est faible entre frondes et coques de *P. angolense*, alors qu'elle est grande entre frondes et coques de *P. stemaria*.

PHYSIOLOGIE. — *Mécanismes de transmission placentaire et métabolisme du bicarbonate et de l'acide lactique radioactifs (^{14}C) dans l'organisme gravide des primates.* Note de MM. MAURICE GRYNFOGEL et ALBERT A. PLENTL, transmise par M. Albert Policard.

Chez les primates gravides, le bicarbonate et l'ac. lactique à ^{14}C sont échangés dans le double sens mère-fœtus et fœtus amnios et jamais dans le sens mère amnios. Le fœtus oxyde l'ac. lactique au même taux que la mère. Cet intermédiaire n'est donc pas un produit terminal majeur du métabolisme glucidique du fœtus.

La conception physiologique du transfert à travers la barrière placentaire du bicarbonate et de l'acide lactique et le métabolisme de ces composés dans l'organisme fœtal sont dominés par deux notions généralement admises :

1. Leur transmission se fait par un processus de diffusion simple, processus dirigé par la différence de concentration existant des deux côtés de la membrane ⁽¹⁾, ⁽²⁾.

2. Le fœtus ne posséderait pas le pouvoir de scinder l'acide lactique en CO_2 et H_2O et cet important intermédiaire métabolique s'accumulerait dans la circulation fœtale pour repasser ensuite dans la circulation maternelle sous l'influence du gradient de concentration ainsi créé ⁽²⁾.

On conçoit aisément l'incidence d'un transfert unidirectionnel du bicarbonate et d'une absence de dégradation de l'acide lactique sur le métabolisme intermédiaire et l'équilibre acidobasique du fœtus :

Ceci revient en effet à dire que l'organisme fœtal est adapté à un milieu d'acidose « relative » et tire les ressources énergétiques nécessaires à son organogénèse de la glycolyse anaérobie ⁽²⁾.

L'abord de ce problème par injection de bicarbonate et d'acide lactique radioactifs (^{14}C) chez des guenons rhésus pleines a permis de démontrer :

1. Que les échanges de ces composés à travers la barrière placentaire ne se faisaient pas dans la seule direction fœtus-mère, mais à double courant réciproque.

2. Que l'organisme fœtal oxyde l'acide lactique à un taux comparable à l'organisme adulte et que cet intermédiaire n'est donc pas un produit terminal du métabolisme des glucides chez le fœtus.

Après mise au point des méthodes d'isolement, de dégradation et de comptage des composés radioactifs dans des liquides biologiques ⁽³⁾, on a réévalué les bases mathématiques :

1. Du calcul de la rétention métabolique d'un composé radioactif dans un compartiment donné ⁽⁴⁾. La courbe de rétention d'un composé radioactif établie en fonction du temps permet en effet de calculer directement le taux de disparition du métabolite de ce compartiment.

2. De la filiation de deux composés radioactifs ⁽⁵⁾, ce qui établit les relations existant entre un composé et son précurseur.

Le choix de guenons rhésus pleines comme animal d'expérience tient à deux conditions particulières :

1. Fonctionnellement, c'est un organisme humain en « miniature » ainsi qu'en témoignent les processus d'échanges comparables de l'eau et des électrolytes ⁽⁶⁾.

2. Anatomiquement, l'existence d'un placenta succenturié avec vaisseaux interplacentaires extra-amniotiques permet un accès direct sur le sang fœtal sans rupture de la continuité de l'ensemble du système ⁽⁷⁾.

L'injection de bicarbonate radioactif dans le liquide amniotique d'une guenon pleine à terme permet d'établir un certain nombre de données ⁽⁸⁾.

L'absence d'incorporation de CO₂ marqué dans l'acide lactique maternel ou fœtal montre que, pendant la période d'observation, le bicarbonate ne subit que des phénomènes de distribution, il ne se produit aucun phénomène métabolique et la mesure du CO₂ produit est le témoin fidèle de la quantité de bicarbonate injectée.

Les phénomènes de distribution, calculés à partir des courbes d'apparition et de disparition du produit radioactif dans les compartiments amniotique, maternel et fœtal se répartissent ainsi :

1. Il existe un échange rapide et réciproque de CO₂ entre liquide amniotique et fœtus.

2. Le taux de renouvellement du CO₂ du liquide amniotique peut être estimé à 3,22 milliéquivalents de CO₂ en une heure.

3. Il se fait une transmission égale, rapide et réciproque du CO₂ du liquide amniotique au fœtus, et de là, à l'organisme maternel.

On peut résumer ces échanges sur le schéma suivant :



Le CO₂ du sang fœtal est le seul précurseur du CO₂ du liquide amniotique.

Les courbes d'activité spécifiques comparées du liquide amniotique et du sang maternel ne permettent pas d'objectiver un transfert direct ou un échange entre ces deux compartiments.

Le CO₂ du sang fœtal présente donc un mécanisme de transfert indépendant et réciproque avec les deux autres compartiments.

L'acide lactique subit, lui, deux sortes de phénomènes : distribution entre les divers compartiments, et métabolique : dégradation en CO₂.

Une expérience préliminaire où l'on a injecté de l'acide lactique-1-¹⁴C chez une guenon non gravide a montré une dégradation métabolique en CO₂ avec incorporation rapide du carbone carboxylique de l'acide lactique dans le CO₂ acide volatil.

L'injection d'acide lactique -1-¹⁴C dans la circulation maternelle d'une guenon pleine à terme montre une apparition rapide dans la circulation fœtale et le liquide amniotique de l'acide lactique radioactif inchangé et du CO₂ d'origine maternelle.

L'injection d'acide lactique $-1-^{14}\text{C}$ dans la circulation fœtale objective une dégradation rapide de l'acide lactique en CO_2 et un mécanisme de transfert du fœtus à la mère et du fœtus au liquide amniotique.

Le mécanisme de distribution se fait de la façon suivante :

1. Échange double et réciproque : Fœtus \rightleftharpoons Mère;
2. Échange double et réciproque : Fœtus \rightleftharpoons Liquide amniotique;
3. Par contre, l'absence d'un transfert direct de la mère au liquide amniotique.

La notion d'un transfert double et réciproque du fœtus au liquide amniotique permet de contester qu'un tel mécanisme est dirigé par des différences de concentration. En effet, la concentration de l'acide lactique dans le liquide amniotique est cinq fois plus élevée que sa concentration fœtale ⁽²⁾. Le transfert du fœtus au liquide amniotique se ferait donc contre le gradient de concentration, ce qui est impossible et donne à penser que des lois physicochimiques autres que les différences de pression dirigent ces échanges.

On peut sur la base de l'étude expérimentale admettre que mère et fœtus échangent librement leur acide lactique, alors que l'acide lactique du liquide amniotique est d'origine presque exclusivement fœtale.

A côté de ces mécanismes de distribution, l'analyse de la dégradation métabolique de l'acide lactique dans les organismes maternels et fœtaux prouve un taux d'oxydation comparable.

On peut finalement conclure que :

1. Les échanges de bicarbonate et d'acide lactique entre compartiment fœtal et maternel se font à double courant et ne peuvent de ce fait, être dirigés par des gradients de concentration de part et d'autre de la barrière placentaire.
2. Le fœtus possède, comme sa mère, le pouvoir d'oxyder l'acide lactique. Celui-ci ne représente donc pas un produit terminal majeur du métabolisme fœtal des glucides chez les primates.

⁽¹⁾ D. H. BARRON et G. MESCHIA, *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology*, 19, 1954, p. 93.

⁽²⁾ C. H. HENDRICKS, *Amer. J. Obs. and Gyn.*, 73, 1957, p. 492.

⁽³⁾ A. A. PLENTL, *Progress Report*, avril 1958.

⁽⁴⁾ R. STEELE, *Biochem. J.*, 60, 1955, p. 447.

⁽⁵⁾ D. B. ZILVERSMIT, C. ENTENMAN et M. C. FISHLER, *J. Gen. Physiol.*, 26, 1943, p. 325.

⁽⁶⁾ E. A. FRIEDMAN, M. J. GRAY, D. L. HUTCHINSON et A. A. PLENTL, *J. Clin. Invest.*, 38, 1959, p. 961.

⁽⁷⁾ S. M. R. REYNOLDS, W. M. PAUL et A. St. G. HUGGETT, *Bull. Johns Hopkins Hosp.*, 95, 1954, p. 256.

⁽⁸⁾ E. A. FRIEDMAN, M. J. GRAY, M. GRYNFOGEL, D. L. HUTCHINSON, W. T. KELLY et A. A. PLENTL, *J. Clin. Invest.*, 1959, non publié.

(Columbia University, Dep^t of Obstetrics and Gynecology, College of Physicians and Surgeons, New York.)

La séance est levée à 15 h 20 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 SEPTEMBRE 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

M. **ROBERT COURRIER** s'exprime en ces termes :

Je suis heureux de rendre compte à l'Académie de la participation française au 21^e Congrès international des Sciences physiologiques, tenu à Buenos Aires du 9 au 15 août; elle a fait honneur à notre pays. Sous la présidence de M. Bernard Houssay, Prix Nobel, Membre associé étranger de notre Compagnie, cette importante réunion, comprenant près de 3 000 délégués venus de nombreux pays, a été organisée de façon remarquable.

Le programme des six journées du Congrès était particulièrement chargé : 17 conférences spéciales, 800 communications et 12 symposiums comprenant chacun trois rapports.

Les multiples aspects de la Physiologie ont été envisagés et spécialement : les hormones fœtales; la pharmacodynamie de la circulation cérébrale; l'électrogenèse globale du cœur; le mécanisme de décharge des poissons électriques; les processus de l'inhibition cérébrale; l'endocrinologie de l'utérus gravide; l'hypothermie; l'activité médullo-surrénale; la protection chimique contre les radiations ionisantes; le mécanisme d'action des neuroleptiques, des hallucinogènes; les études biologiques de la vie dans l'espace, etc.

Tous nos compatriotes se sont, bien entendu, exprimés en français; une traduction simultanée en espagnol et en anglais permettait aux auditeurs de suivre à l'aide d'écouteurs.

La cordialité que nous ont manifestée nos Collègues d'Amérique latine a été particulièrement chaleureuse et, à l'issue du Congrès, plusieurs d'entre nous ont été invités à faire des conférences en différents centres importants de l'Amérique du Sud.

Le Ministère des Communications du Gouvernement Argentin avait émis, à l'occasion du Congrès, trois timbres postaux commémoratifs à l'effigie de William Harvey, de Claude Bernard et d'Ivan Pavlov.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. le **PRÉSIDENT** signale la présence de M. **BERNHARD PEYER**, Correspondant de l'Académie pour la section de géologie, Professeur à la Faculté des sciences de Zurich. Il lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **ALBERT CAQUOT** :

Collection de l'Institut technique du Bâtiment et des Travaux publics. Traité d'expertise et d'essais des matériaux et des constructions. *Méthodes générales d'essai et de contrôle en laboratoire*. Livre I. *Mesures géométriques et mécaniques*, par **ROBERT L'HERMITE**.

L'Académie est invitée à se faire représenter aux manifestations suivantes :

Centième anniversaire de la fondation de **THE COOPER UNION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE AND ART**, qui aura lieu à New York, le 2 novembre 1959;

47^e session de l'**INDIAN SCIENCE CONGRESS**, qui se tiendra à Bombay, du 3 au 9 janvier 1960.

L'Académie est informée du 14^e **ANNUAL SYMPOSIUM ON FUNDAMENTAL CANCER RESEARCH : CELL PHYSIOLOGY OF NEOPLASIA**, qui se réunira à Houston, Texas, les 25, 26 et 27 février 1960.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1^o Afrique Équatoriale française. Direction des Mines et de la Géologie. *Carte géologique provisoire du Borkou-Ennedi-Tibesti au 1/1000 000 et Notice explicative*, par **PH. WACRENIER** avec la collaboration de **H. HUDELEY** et **P. VINCENT**.

2^o Id. *Cartes géologiques de reconnaissance à l'échelle du 1/500 000^e et Notices explicatives sur la feuille Ouesso*, par **J. SONET**, et sur la feuille *Bangui-Est*, par **F. FOGlierini** et **J.-L. MESTRAUD**.

3^o Académie des sciences de l'Esthonie. A. VAGA. *Istoria voprosa o sozdanii tsentral' nogo botanitcheskogo Outchreidenija v dorevolioutsionnoï Rossii* (*Histoire de la question de la création d'une Institution de botanique centrale dans la Russie prérévolutionnaire*).

4^o Id. Institut de chimie. I. A. OUSK. *Slantsevyï bitoum* (*Bitume de schiste*).

5^o Id. Institut d'histoire. L. IOU. IANITS. *Poselenija epokhi neolita i rannego metalla v prioust'e r. Emaïygi* (*Stations néolithiques et de l'âge du bronze à l'embouchure de l'Emaïogi*).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur l'unicité du prolongement des surfaces de Riemann et sur les fonctions de Pompeiu univalentes.* Note (*) de M. MARTIN JURCHESCU, présentée par M. Paul Montel.

Cette Note, qui fait suite à une Note antérieure (1), répond à certaines questions liées à la notion d'unicité du prolongement des surfaces de Riemann.

1. Soit R une surface de Riemann abstraite. Un prolongement (φ, F) de R est dit *maximal* si la surface F est non prolongeable. Nous dirons que le prolongement maximal de R est *topologiquement* (resp. *conformément*) *unique* si, quels que soient deux prolongements maximaux (φ_1, F_1) et (φ_2, F_2) de R , la représentation conforme $h = \varphi_2 \circ \varphi_1^{-1} : \varphi_1(R) \rightarrow \varphi_2(R)$ est extensible à une représentation topologique (resp. conforme) de F_1 sur F_2 .

THÉORÈME 1. — *La classe des surfaces de Riemann à prolongement maximal topologiquement unique coïncide avec la classe modulaire M_1 .*

2. Considérons une surface de Riemann bordée $W_0 = W \cup B_0$ dont la frontière « réelle » B_0 soit compacte. Alors la frontière idéale β_0 de W_0 est dite *EF-nulle* ($E = H, K$; $F = B, D$) si toute fonction $u \in EF$ sur W avec $u = 0$ sur B_0 et $\int_{B_0} d\bar{u} = 0$ est identiquement nulle. Ici la condition $\int_{B_0} d\bar{u} = 0$ est superflue dans le cas $E = K$ et, pour W de genre zéro, aussi dans le cas $E = H$. Notons que la propriété d'avoir une frontière idéale EF-nulle est une propriété frontière de W , et que si $R \in O_{EF}$ toute région U de R (à frontière relative compacte) est à frontière idéale EF-nulle (2).

Soient R une surface de Riemann et (φ, R') un prolongement de R . Alors une fonction $u \in EF$ sur R est dite *EF-extensible* sur R' s'il existe une fonction $u' \in EF$ sur R' dont la restriction à $\varphi(R)$ coïncide avec $u \circ \varphi^{-1}$.

THÉORÈME 2. — *Soit (φ, F) un prolongement maximal de R . Alors, pour que toute fonction $u \in EF$ sur R soit EF-extensible sur F , il faut et il suffit que : 1° $R \in M_1$ et 2° toute région $U \subset R$, de genre zéro et à frontière relative compacte, soit à frontière idéale EF-nulle.*

THÉORÈME 3. — *Le prolongement maximal de R est conformément unique*

si et seulement si 1° $R \in M_1$, et 2° toute région $U \subset R$, de genre zéro et à frontière relative compacte, est à frontière idéale KD-nulle.

Remarque. — Pour surfaces de genre fini, le théorème 3 se réduit à un théorème bien connu.

Soit R et R' deux surfaces de Riemann. Une application continue non analytique $f: R \rightarrow R'$ est dite *application de Pompeiu* s'il existe un sous-ensemble fermé 0-dimensionnel α sur R tel que la restriction $f|_{(R - \alpha)}$ soit analytique. Pour R et R' les plans complexes (z) et (w) respectivement, on a la notion de fonction de Pompeiu ⁽³⁾.

THÉORÈME 4. — *Pour toute surface de Riemann R , il existe une autre surface de Riemann R' et une représentation de Pompeiu $f: R \rightarrow R'$.*

En effet, d'après un théorème de Ahlfors et Beurling ⁽⁴⁾, il existe dans le plan (z) un ensemble compact, absolument discontinu et d'aire positive. Soit α_z un tel ensemble, D_z une région de Jordan dans (z) contenant α_z et $\lambda: D_z \rightarrow U$ une représentation conforme de D_z sur une région $U \subset R$. D'autre part, considérons une représentation conforme g de $\Omega_z = (z) - \alpha_z$ sur un domaine $\Omega_w = (w) - \alpha_w$ du plan (w) tel que α_w soit d'aire nulle. Puisque α_z et α_w sont 0-dimensionnels, g est extensible à une représentation topologique g_1 du plan (z) sur le plan (w) . Soit R' la surface de Riemann ayant le même ensemble support comme R et les mêmes paramètres locaux sauf ceux correspondants aux points de U qui sont remplacés par le paramètre w introduit par la représentation locale $\lambda': g_1(D_z) \rightarrow U$, où $\lambda' = \lambda \circ g_1^{-1}|_{g_1(D_z)}$. Alors la représentation topologique naturelle de R sur R' est analytique sur $R - \alpha$, où $\alpha = \lambda(\alpha_z)$, mais non sur R puisque α est d'aire positive tandis que $f(\alpha) = \lambda'(\alpha_w)$ est d'aire nulle.

Remarque. — Si R est non prolongeable, alors $R - \alpha \in M_1$ mais ne satisfait pas la condition 2° du théorème 3. Réciproquement, toute surface de Riemann R ayant les propriétés de $R - \alpha$ que nous venons d'énoncer fournit immédiatement, d'après les théorèmes 1 et 3, un exemple de représentation de Pompeiu ⁽⁵⁾.

(*) Séance du 3 août 1959.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 988.

(2) Ces énoncés résultent d'un théorème de Sario (*Trans. Amer. Math. Soc.*, 72, 1952, p. 218-295).

(3) L'existence de telles fonctions a été démontrée par D. Pompeiu (*Ann. Fac. Sc. Toulouse*, 7, 1905, p. 265-315); toutefois la question de l'existence des fonctions de Pompeiu univalentes (représentations de Pompeiu) était restée ouverte (voir A. DENJOY, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 386-388; et aussi S. STOILOW, *Leçons sur les principes topologiques de la théorie des fonctions analytiques*, Paris, 2^e éd., 1956).

(4) *Acta Math.*, 83, 1950, p. 101-129.

(5) Remarquons que la parabolicité d'un ensemble $\alpha < \beta_0$ est un invariant des représentations K-quasiconformes (cf. M. JURCHESCU, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2997) et aussi de certaines représentations quasiconformes à quotient de dilatation non borné (cf. C. ANDREIAN CAZACU, *Revue de Math. pures et appl.*, II, 1957, p. 383-397).

HYDRAULIQUE. — *Sur la similitude des régimes non permanents dans les canaux découverts.* Note (*) de MM. **TAIZO HAYASHI** et **JEAN NOUGARO**, transmise par M. Léopold Escande.

Emploi d'échelles différentes pour la similitude des régimes non permanents dans les canaux découverts. Justification de la méthode proposée par comparaison des résultats théoriques et expérimentaux, ces derniers déduits par similitude d'expériences de laboratoire.

L'un de nous propose l'emploi de modèles réduits à distorsion (pour les longueurs, les hauteurs et les largeurs) pour l'étude des intumescences dans les canaux découverts.

Les équations du régime non permanent s'écrivent avec les notations classiques :

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (AU) = 0,$$

$$-i + \frac{\partial H}{\partial x} + \frac{U^2}{k^2 R^{\frac{4}{3}}} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\alpha U^2}{2g} \right) + \frac{\beta}{g} \frac{\partial u}{\partial t} = 0.$$

Nous appellerons E le rapport de deux grandeurs correspondant au modèle réduit (indice m) et au prototype. On définit successivement les rapports :

$$\begin{aligned} E_A &= \frac{A_m}{A} & (\text{sections mouillées}); & & E_x &= \frac{x_m}{x} & (\text{distances}); \\ E_R &= \frac{R_m}{R} & (\text{rayons hydrauliques}); & & E_\beta &= \frac{\beta_m}{\beta} \\ & & & & E_\alpha &= \frac{\alpha_m}{\alpha} \end{aligned} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} (\text{coefficients de vitesse});$$

$$E_u = \frac{U_m}{U} \quad (\text{vitesses moyennes}); \quad E_i = \frac{i_m}{i} \quad (\text{pentes moyennes});$$

$$E_k = \frac{k_m}{k} \quad (\text{coefficient de Strickler}); \quad E_t = \frac{t_m}{t} \quad (\text{temps});$$

$$E_H = \frac{H_m}{H} \quad (\text{tirants d'eau}).$$

En prenant $E_\alpha = 1$, $E_\beta = 1$, on obtient par identification des équations du modèle et du prototype, les conditions de similitude :

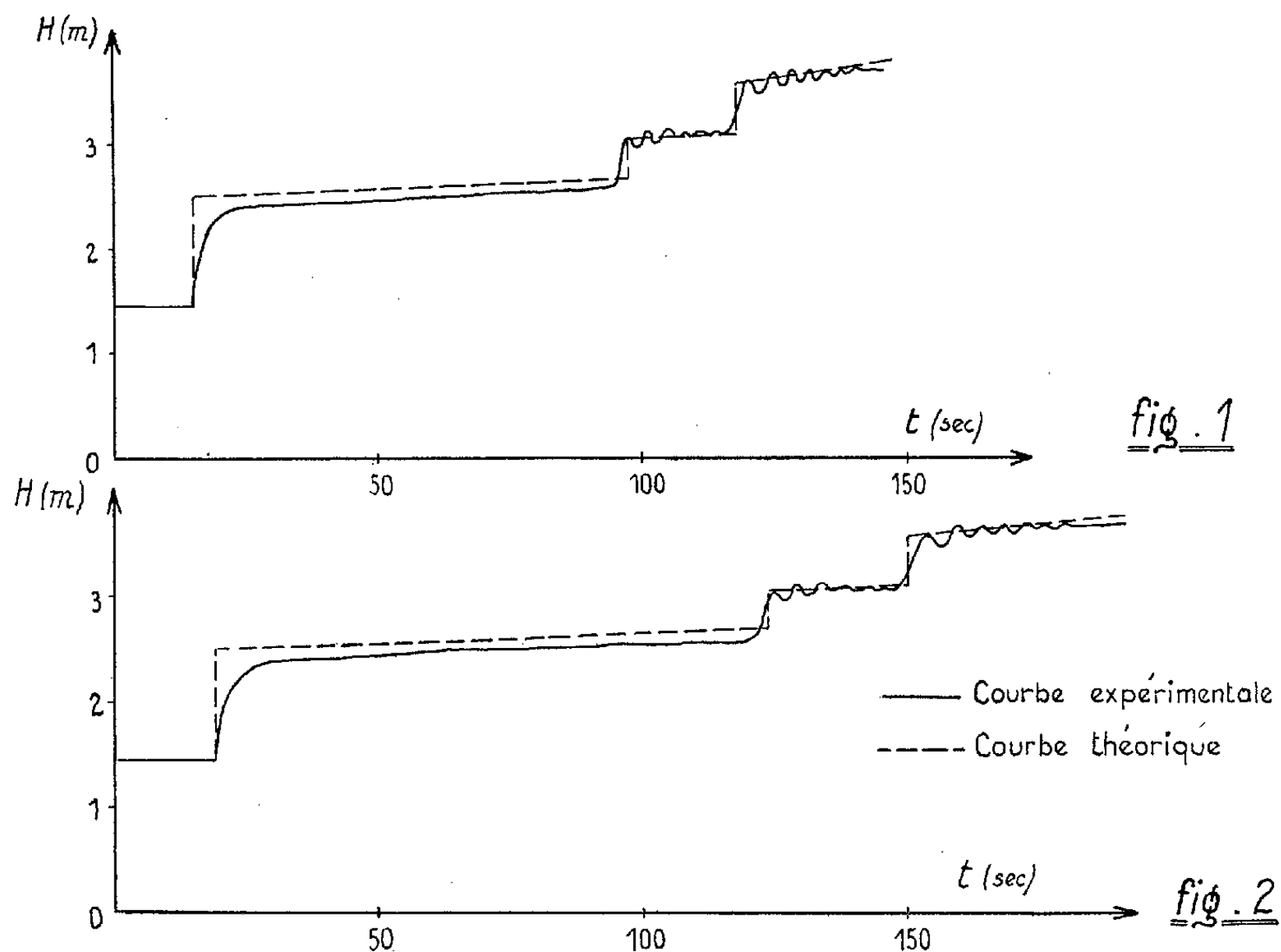
$$E_t = \frac{E_H}{E_x} = \frac{E_u^2}{E_k^2 E_R^{\frac{4}{3}}} = \frac{E_u^2}{E_x} = \frac{E_u}{E_i}.$$

Il sera donc possible de choisir arbitrairement trois des échelles, les quatre autres pouvant s'en déduire; si l'on fixe par exemple E_x , E_H et E_R , on a les conditions

$$E_R = \left(\frac{E_x}{E_k^2} \right)^{\frac{3}{4}}, \quad E_u = (E_H)^{\frac{1}{2}}, \quad E_i = \frac{E_x}{(E_H)^{\frac{1}{2}}}, \quad E_t = \frac{E_H}{E_x}.$$

On déduira l'échelle des largeurs de E_R et E_H par approximations successives.

Nous avons vérifié ces résultats en étudiant deux cas de prototypes fictifs déduits d'expériences effectuées sur les intumescences dans un canal à section rectangulaire ⁽¹⁾.



Nous avons considéré le régime non permanent obtenu à la suite de la fermeture brusque de la vanne aval d'un canal dont les caractéristiques principales sont les suivantes :

Longueur du canal : $L = 24$ m,
 Largeur du canal : $I = 0,40$ m,
 Débit initial : $Q = 0,042$ m³/s,
 Coefficient de Strickler : $K = 108$.

Nous avons envisagé successivement les deux cas de similitude suivants :

$$(1) \quad E_H = E_R = \frac{1}{10}, \quad E_x = \frac{1}{9,41},$$

$$(2) \quad E_H = \frac{1}{10}, \quad E_R = \frac{1}{12}, \quad E_x = \frac{1}{12,01}.$$

En utilisant la méthode graphique à caractéristiques curvilignes ⁽¹⁾ on peut calculer les variations théoriques du plan et les variations expéri-

mentales rapportées par similitude. Les figures 1 et 2 montrent la bonne concordance des résultats pour un point du canal situé aux trois-quarts de sa longueur à partir de l'amont. Cette comparaison justifie par conséquent les conditions de similitude proposées pour des modèles à distorsion.

(*) Séance du 14 septembre 1959.

(¹) J. NOUGARO, *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, n° 284, 1953.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Élasticité des argiles non saturées. Essais sur éprouvettes.* Note de M. GERHARD SCHEUCH, présentée par M. Albert Caquot.

De nombreux calculs de Mécanique des sols reposent sur la théorie des petites déformations. Nous avons cherché à mesurer expérimentalement le « coefficient de Poisson » et le module d'élasticité sur des éprouvettes cylindriques. Nous exposerons dans une autre Note les résultats obtenus par la méthode des plaques.

Le sol utilisé était une argile ayant une limite de liquidité $LL = 99$, une limite de plasticité $LP = 28$, une teneur en eau $w = 24\%$, une densité sèche $\gamma_d = 1,33 \text{ t/m}^3$ et un degré de saturation $S = 63\%$.

Le sol rendu compact selon la méthode « Proctor » était découpé puis mis en forme cylindrique sur un tour mécanique à différents rapports H/D entre la hauteur H et le diamètre D . Les échantillons de 100 et 70 mm de diamètre ont donné des résultats beaucoup plus cohérents que ceux de 35 mm. Les échantillons étaient déformés à une vitesse de 0,2 mm/mn et subissaient plusieurs cycles de déformation de 1 %.

Courbe effort-déformation. — On observe une première courbure puis une partie linéaire qui est suivie d'une autre courbure dans les compressions monoaxiales et triaxiales, et même dans les compressions à diamètre constant. Dans ces derniers, on constate ensuite une deuxième partie linéaire de pente plus faible que la première et finalement une forte augmentation de la contrainte avec la déformation.

On appellera « module d'élasticité » la pente de la partie linéaire de la courbe effort-déformation pour des efforts monoaxiaux, avec ou sans état de contrainte initial.

Réversibilité. — La réversibilité (rapport de la déformation réversible à la déformation totale) est relativement bonne pour cette argile non saturée puisqu'elle est souvent supérieure à 90 % après le premier cycle et augmente ensuite, lors des déformations de moins de 1 %. (La réversibilité demeure bonne quel que soit le degré de saturation.)

TABLEAU I.

Augmentation de la réversibilité en fonction du nombre de cycles.

Essai.	Densité sèche (t/m^3).	Degré de saturation (%).	Réversibilité (%).	
			1 ^{er} cycle.	2 ^e cycle.
Compression monoaxiale.....	1,58	91	60	86
» triaxiale ($\sigma_3 = 1 \text{ kg/cm}^2$)....	1,33	63	60	95
» » ($\sigma_3 = 3 \text{ kg/cm}^2$)....	1,33	63	35	90
» » ($\sigma_3 = 6 \text{ kg/cm}^2$)....	1,33	63	15	60
» à diamètre constant.....	1,33	63	56	92

TABLEAU II.

Diminution de la réversibilité en fonction de la pression isotrope.
(Argile $\gamma_d = 1,33 \text{ t/m}^3$, $S = 63 \%$.)

Nombre de cycles.	Réversibilité.		
	$\sigma_3 = 1 \text{ kg/cm}^2$.	$\sigma_3 = 3 \text{ kg/cm}^2$.	$\sigma_3 = 6 \text{ kg/cm}^2$.
1 ^{er} cycle.....	60	35	15
2 ^e cycle.....	95	90	60

Module d'élasticité. — Dans les compressions simples, la pente augmente linéairement avec le rapport H/D de l'éprouvette (voir tableau III). Les vitesses d'écrasement n'ont pas d'influence sur les valeurs des pentes (0,01 à 10 mm/mn). Le module augmente avec le nombre de cycles et se stabilise à partir du deuxième cycle, à quelques pour-cent près (augmentation souvent de l'ordre de 10 %).

TABLEAU III.

Variation du « module d'élasticité » avec le rapport H/D.
(H, hauteur; D, diamètre de l'échantillon; argile $\gamma_d = 1,33 \text{ t/m}^3$, $S = 63 \%$, 1^{er} cycle.)

H/D.....	0,44.	0,57.	0,72.	0,96.	1,72.	2,22.	2,64.	3,19.
E (kg/cm ²)	189	198	205	234	268	332	313	340

Dans les compressions triaxiales, la pente semble diminuer avec la pression isotrope (au premier cycle au moins) par suite probablement de la variation du degré de saturation qui influence beaucoup les modules. Mais la pente augmente avec le nombre de cycles et se stabilise à partir du deuxième cycle.

On observe le même phénomène d'augmentation et de stabilisation dans les compressions à diamètre constant.

Coefficient de Poisson. — L'échantillon était muni de cerceaux permettant de mesurer l'augmentation de diamètre au centre et aux extrémités lors d'un écrasement monoaxial ou triaxial.

Le coefficient de Poisson augmente avec la contrainte axiale et dépasse 0,5 et parfois 1 pour les contraintes voisines de la rupture. La hauteur de l'éprouvette ne semble pas influencer les résultats. Il semble que le coefficient de Poisson augmente avec le degré de saturation. Il est nul pour moins de 40 % du degré de saturation et vaut 0,5 pour un degré supérieur à 95 %. Le coefficient de Poisson dépend du mode de fabrication de l'éprouvette; si celle-ci provient d'un compactage statique axial, nous trouvons un coefficient de Poisson nul, même pour $S = 91 \%$ de saturation.

Les mesures de variations de diamètre aux différentes hauteurs de l'éprouvette n'ont pas donné de différences sensibles pour les petites déformations.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences, Grenoble.)

THERMODYNAMIQUE. — *Application de la théorie de la double discontinuité : caractéristiques des détonations dans les mélanges gazeux.* Note (*) de MM. **JACQUES BROSSARD** et **NUMA MANSON**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Dans une précédente Note (1), à laquelle nous renvoyons pour les notations et la figure, nous avons décrit les propriétés générales des adiabatiques dynamiques résultant de l'assimilation des détonations à une double discontinuité : onde de choc suivie d'une onde de combustion (2). La plupart de ces propriétés étant fonction des caractéristiques des explosifs, il était utile de les préciser en considérant des explosifs concrets.

Nous résumons ici les résultats de nos calculs effectués dans ce but et concernant le cas de détonations se propageant dans les mélanges gazeux : $C_3H_8 + 5O_2 + 18,81 N_2$ (PA) et $C_2H_2 + O_2$ (AO).

TABLEAU I.

Caractéristiques des ondes explosives.

Mélange.	p_f (atm).	T_f (° K).	p_b^* (atm).	$\rho = \frac{p_b^*}{p_f}$	T_b^* (° K).	D_{OE} (m/s).	a_b^* (m/s).	Γ_b^*	Obs.
PA.....	1	298	18,25	1,805	2 825	1 800	1 000	1,16	-
	1	298	18,28	1,81	2 826	1 805	993	1,166	(3)
AO.....	0,1	298	4,05	1,776	3 910	2 773	1 564	1,250	-
	1	298	46,6	1,820	4 520	2 935	1 613	1,19	-
	1	288	50,2	1,87	4 560	2 960	1 585	1,16	(3)

2. Pour chacun de ces mélanges à $T_f = 298^\circ K$ et $p_f = 1$ atm et pour le mélange AO à $T = 298^\circ K$ et $p_f = 0,1$ atm assimilés à des gaz parfaits, nous avons tracé l'adiabatique de choc et, par la méthode développée par l'un de nous (5), les diverses adiabatiques de combustion pour $p > p_f$. Les grandeurs thermodynamiques utilisées étaient celles des références (6) et la chaleur de dissociation de N_2 admise : $\Delta H_0 = 225,186$ kcal/mole. Il a été supposé que : *a.* les états C_1 et C_2 derrière le choc et devant l'onde de combustion étaient identiques (aux célérités u_{oc1} et u_{oc2} près) et qu'ils étaient des états d'équilibre figé ($\gamma_{c2} = \gamma_{c1} = \gamma_f = 1,39$ et $1,29$ respectivement pour les mélanges PA et AO); *b.* les gaz brûlés étaient en équilibre thermodynamique complet et leur composition a été calculée en tenant compte des équilibres chimiques usuels (7).

Les points Chapman-Jouguet ont été déterminés en traçant dans le plan $p, \sigma (= \rho^{-1})$ la tangente passant par le point p_f, σ_f , à chacune des adiabatiques. En outre, les coordonnées du point Chapman-Jouguet b_2^* représentant l'onde explosive, ont été précisées par une nouvelle méthode (4) plus directe qui consiste à suivre graphiquement les intersections des adiabatiques de combustion avec celle de Crussard. L'ensemble des calculs

a été mené de façon à définir les coordonnées p , σ de tout point de chacune des adiabatiques à $\pm 1,5\%$ près, cette incertitude étant réduite à $\pm 1\%$ au voisinage du point b_2^* .

3. La comparaison (tableau I) des caractéristiques des ondes explosives (dédites des coordonnées du point b_2^*), avec celles des autres auteurs permet de constater un accord très satisfaisant dans le cas du mélange PA. Ces auteurs ⁽⁸⁾ avaient utilisé les mêmes données thermodynamiques mais effectué leurs calculs par une autre méthode à l'aide de machines. Les écarts relatifs au mélange AO sous $p_f = 1$ atm sont essentiellement imputables aux données thermodynamiques différentes (chaleur de réaction $Q_f = 109,3$ kcal/mole au lieu de $107,03$ kcal/mole en particulier). Ils confirment que la célérité D_{OE} ne saurait constituer un critère sûr pour le contrôle de ces données.

4. Du tracé des courbes Ch.-J. (lieu des points Chapman-Jouguet), il résulte qu'elles ne sont jamais très éloignées des adiabatiques de Crussard. Les écarts maximaux sont de l'ordre de 6% pour les pressions et de 5% pour les volumes σ dans le cas du mélange PA, et de 3% et de 9% respectivement dans le cas du mélange AO sous $p_f = 1$ atm (tableau II). De ce fait, certaines détonations peuvent être interprétées en première approximation à l'aide de la seule adiabatique de Crussard.

L'examen des valeurs des diverses caractéristiques (entropie, célérités D_F , D_C , u_{oc1} , u_{oc2} , u_{ob} , u_c , u_b) le long de la courbe Ch.-J. montre que (voir, par exemple, tableau II) :

a. contrairement aux résultats d'une analyse ⁽⁹⁾ basée sur des hypothèses simplificatrices, le minimum de l'entropie le long de cette courbe,

TABLEAU II.

p_b (atm).....	15.	25.	35.	45.	55.	60.	
σ_b (m ³ /kg).....	1,240	0,792	0,589	0,476	0,404	0,378	} (*)
S_b (cal/° mole).....	54,8 ₀	53,6 ₄	52,8 ₃	52,6 ₁	52,6 ₅	52,9 ₀	
σ_b (m ³ /kg).....	1,201	0,754	0,571	0,475	0,414	0,389	} (**)
S_b (cal/° mole).....	53,0 ₆	50,9 ₈	51,4 ₉	52,4 ₇	53,7 ₀	54,2 ₄	
D_c (m/s).....	1 720	2 220	2 605	2 900	3 110	3 220	
D_F (m/s).....	1 600	2 130	2 550	2 890	3 130	3 270	
u_{oc2} (m/s).....	170	250	327	392	448	475	

(*) Le long de l'adiabatique de Crussard du mélange AO.

(**) Le long de la courbe Ch.-J. du mélange AO.

ne correspond pas à une vitesse u_b des gaz brûlés nulle, mais à un maximum de $(u_{ob} - u_{oc2})$;

b. au point b_2^* (ou $D_c = D_F = D_{OE}$: onde explosive) la célérité u_{oc2}^* de l'onde de combustion par rapport à l'état C_2 ($\equiv C_1$) est largement subsonique mais assez élevée : respectivement $u_{oc2}^* = 350$ m/s ($p_c^* = 32,2$ atm et $T_c^* = 1810^\circ\text{K}$) et $u_{oc2}^* = 405$ m/s ($p_c^* = 88,0$ atm et $T_c^* = 3645^\circ\text{K}$) dans le cas des mélanges PA et AO sous $p_f = 1$ atm.

En admettant la validité pour $p = p_c^*$ et $T = T_c^*$ de la relation empirique :

$$V = V_f \left(\frac{p}{p_f} \right)^n \left(\frac{T}{T_f} \right)^m$$

(où V_f est la célérité fondamentale de la flamme sous p_f et T_f , V cette célérité sous p et T et $-0,5 < n < +0,5$, $1 < m < 2$) la comparaison de V à u_{0c2}^* montre que : pour le mélange PA, on a $u_{0c2}^* \gg V$. Pour le mélange AO, un choix de n et de m dans les limites précédentes conduit à l'égalité de V et de u_{0c2}^* mais tant que ces coefficients ne sont pas mieux connus, aucune conclusion ne peut être retenue.

(*) Séance du 14 septembre 1959.

(¹) J. BROSSARD et N. MANSON, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 372.

(²) La réalité d'une telle structure avait été constatée, au moyen d'une méthode optique, dans le cas de détonations stables du mélange $2H_2 + O_2$ (³). L'un de nous (⁴) l'a également observé, à l'aide de sondes d'ionisation, dans le cas de détonations très instables du mélange $C_3H_8 + 5O_2 + 11,67 N_2$.

(³) H. WAGNER et TH. JUST, *Z. Phys. Chem.*, 19, 1959, p. 250.

(⁴) J. BROSSARD, *Thèse Ing. Doc.*, Poitiers, 1959.

(⁵) N. MANSON, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 29; *Propagation des détonations et des déflagrations dans les mélanges gazeux*, O.N.E.R.A.-I.F.P., Paris, 1947.

(⁶) *Selected values of physical and thermodyn. properties* (Am. Petr. Inst. Carnegie Press, Pittsburgh, 1953); *Sélection des constantes physicochimiques de la section E. G. du C.E.P.A.*, Paris, 1955.

(⁷) G. RIBAUD et N. MANSON, *Équilibres physicochimiques et données thermodynamiques*, P. S. T. A. n° 294, Paris, 1954.

(⁸) R. A. GROSS, C. L. EISEN et T. J. RIVLIN, *Theoretical calculations in gaseous detonations*, A.F.O.S.R.-I.N. 58-326, A.S.T.I.A. n° A.D. 154.230.

(⁹) A. K. OPPENHEIM, *J. Appl. Mech.*, 19, 1952, p. 63.

(Laboratoire de Thermodynamique, Poitiers.)

CAPILLARITÉ. — *La mise en rotation des liquides a-t-elle une influence spéciale sur la pellicule superficielle ?* Note (*) de MM. **MARIUS BORNEAS** et **IOAN BĂBUȚIA**, présentée par M. Gustave Ribaud.

En effectuant des expériences avec des liquides purs nous avons montré l'existence d'un changement de leur tension superficielle par la mise en rotation ⁽¹⁾, ⁽²⁾ (effet rotocinétique).

On peut se demander s'il représente un effet propre à la rotation, c'est-à-dire si le nom choisi est justifié.

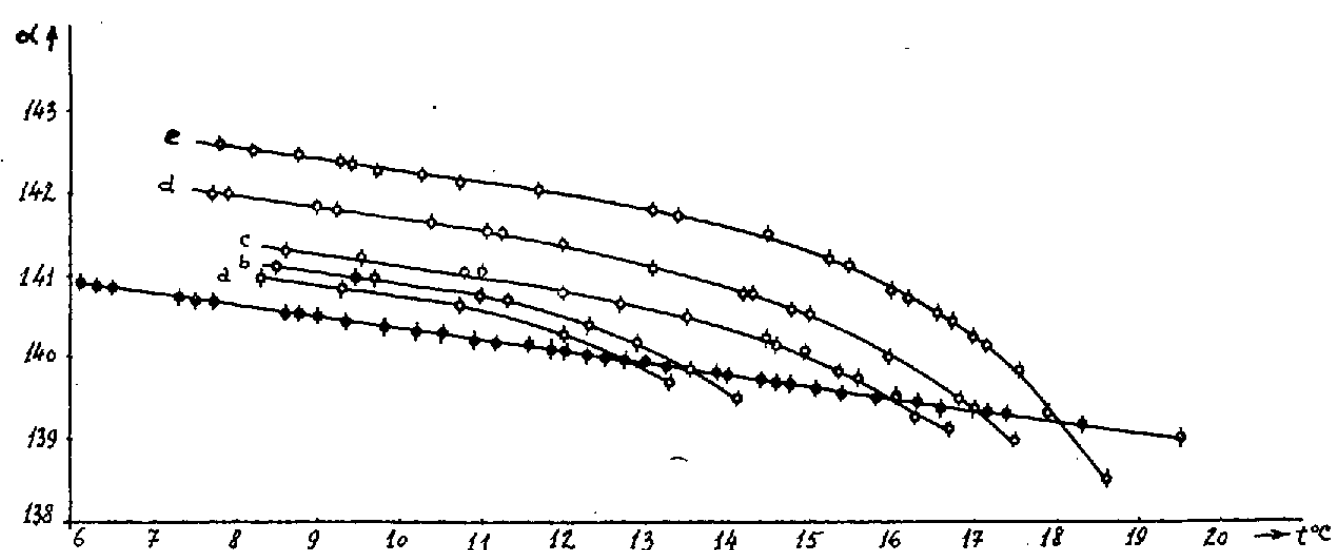


Fig. 1.

En utilisant la méthode Lecomte du Noüy, G. Piccardi, E. Ferroni et G. Rovai ⁽³⁾, ⁽⁴⁾ ont fait couler le liquide dans la direction radiale à l'anneau, et ils ont montré que, dans le cas de certaines solutions colloïdales, apparaît une augmentation de la tension superficielle, jusqu'à une limite de la vitesse du liquide; dans le cas de l'eau et de l'alcool éthylique ce phénomène n'apparaît pas.

Dans nos expériences, en utilisant toujours la méthode Lecomte du Noüy, le liquide a été mis en rotation, ce qui a eu pour résultat l'apparition d'une augmentation de la tension superficielle dans certains cas et d'une diminution dans d'autres cas. Cet effet est apparu aussi pour des liquides sur lesquels n'apparaît pas l'effet Piccardi-Ferroni-Rovai.

A cela s'ajoute encore une différence : dans le cas de l'écoulement radial la variation de la tension superficielle a été proportionnelle à la vitesse, ce qui n'arrive pas dans le cas de la rotation. Il s'agit donc de deux effets distincts.

Le problème se pose maintenant de savoir si la variation observée dans le cas de la rotation apparaît également dans celui du mouvement de translation du liquide. Pour élucider ce problème nous avons fait des mesures avec l'eau en la faisant couler dans une auge longue de 100 cm et large de 10 cm, avec des vitesses égales aux vitesses périphériques le long de

l'anneau dans le cas de la rotation. Pour former la pellicule nous avons utilisé un fil auquel nous avons donné la forme d'un petit traîneau.

Les résultats comparés à la rotation, à la même température (environ 15°C), sont présentés dans le tableau ci-dessous dont les significations sont les suivantes : v , vitesse de translation ou vitesse périphérique; α_0 , angle à la rupture en repos; α , angle à la rupture en mouvement.

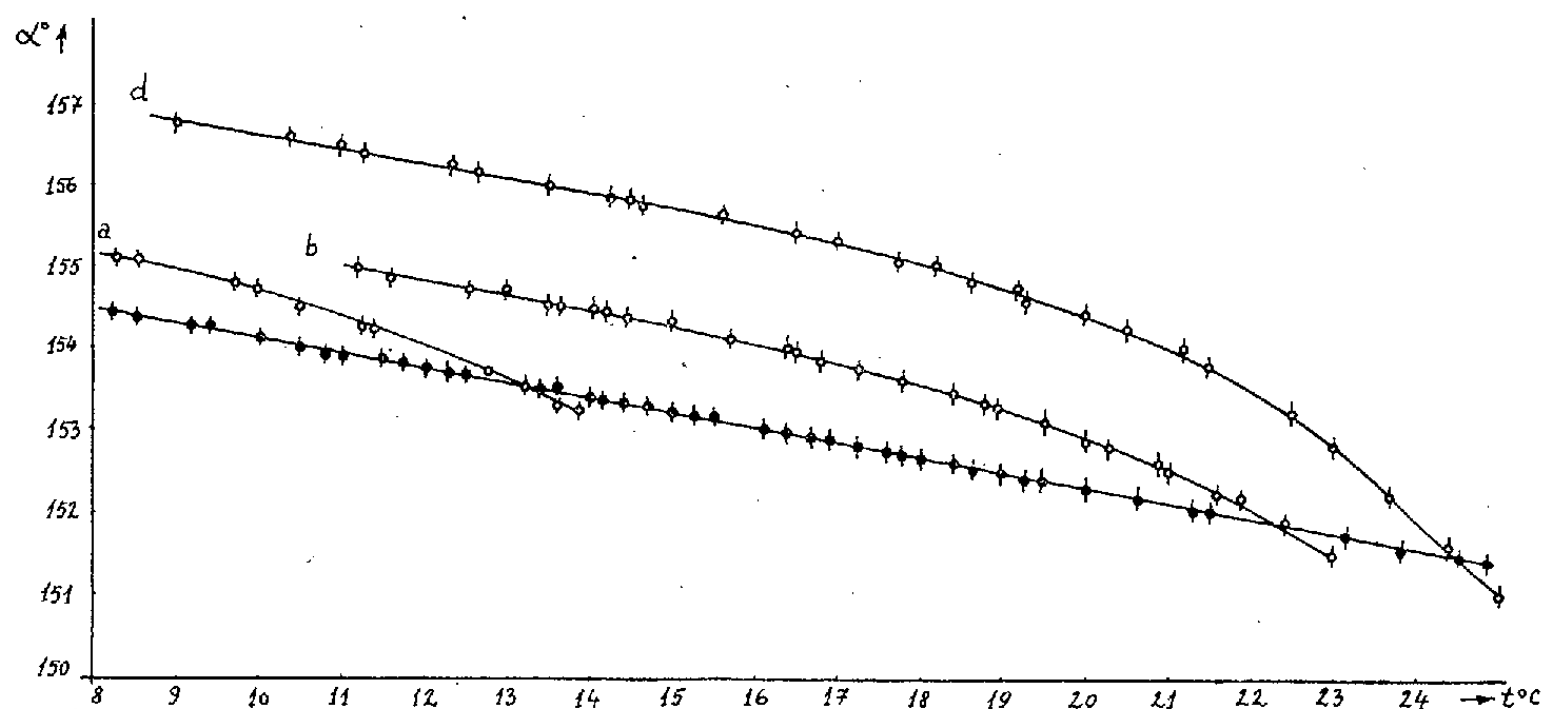


Fig. 2.

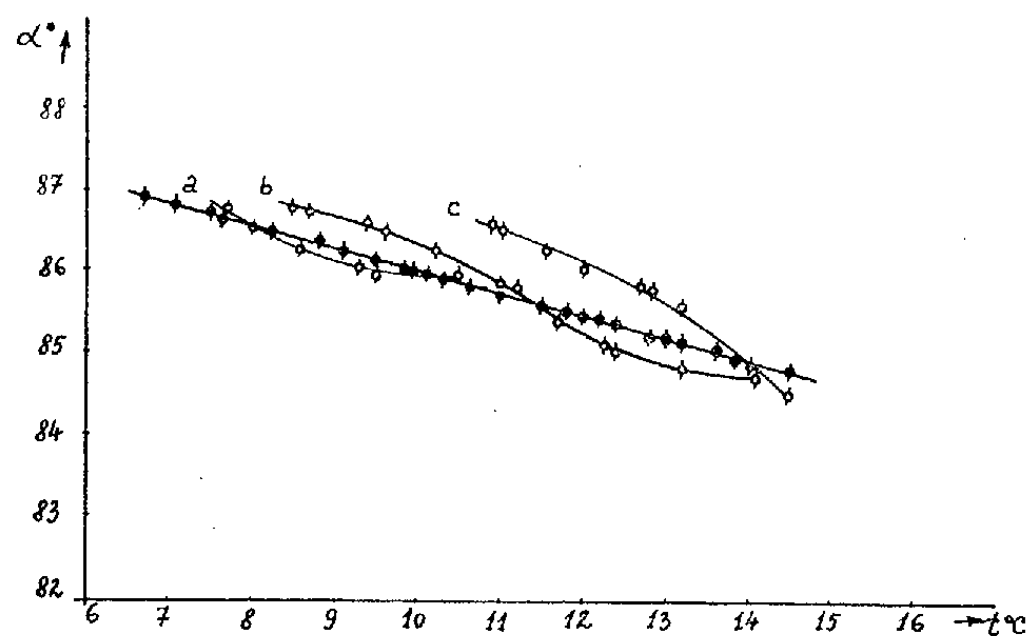


Fig. 3.

Les erreurs sont de $\pm 9'$.

		α_0	α	$\alpha - \alpha_0$
Pour $v = 2,3 \text{ cm/s}$	Translation.....	$92^{\circ}36'$	$92^{\circ}33'$	$-03'$
	Rotation.....	$153^{\circ}12'$	$153^{\circ}48'$	$36'$
Pour $v = 3,3 \text{ cm/s}$	Translation.....	$92^{\circ}36'$	$92^{\circ}35'$	$-01'$
	Rotation.....	$153^{\circ}11'$	$154^{\circ}24'$	$1^{\circ}13'$

En répétant les expériences avec un anneau au lieu du traîneau les résultats ont été également négatifs.

Nous pouvons donc conclure que l'effet n'apparaît que lorsque le liquide est en rotation, donc le nom de « rotocinétique » était justifié.

Évidemment, l'examen de l'effet à différentes fréquences de rotation s'imposait, et cela dans un large domaine de température.

Dans ce but, nous avons tracé les courbes représentant l'angle à la rupture (proportionnel à la tension superficielle) par rapport à la température, pour le repos (lignes droites) et pour les fréquences de rotation de 33,5 (a), 48 (b), 59,3 (c), 85 (d) et 122 (e) t/mn, pour le glycol (fig. 1), l'eau (fig. 2), le benzène (fig. 3) et l'alcool butylique (fig. 4).

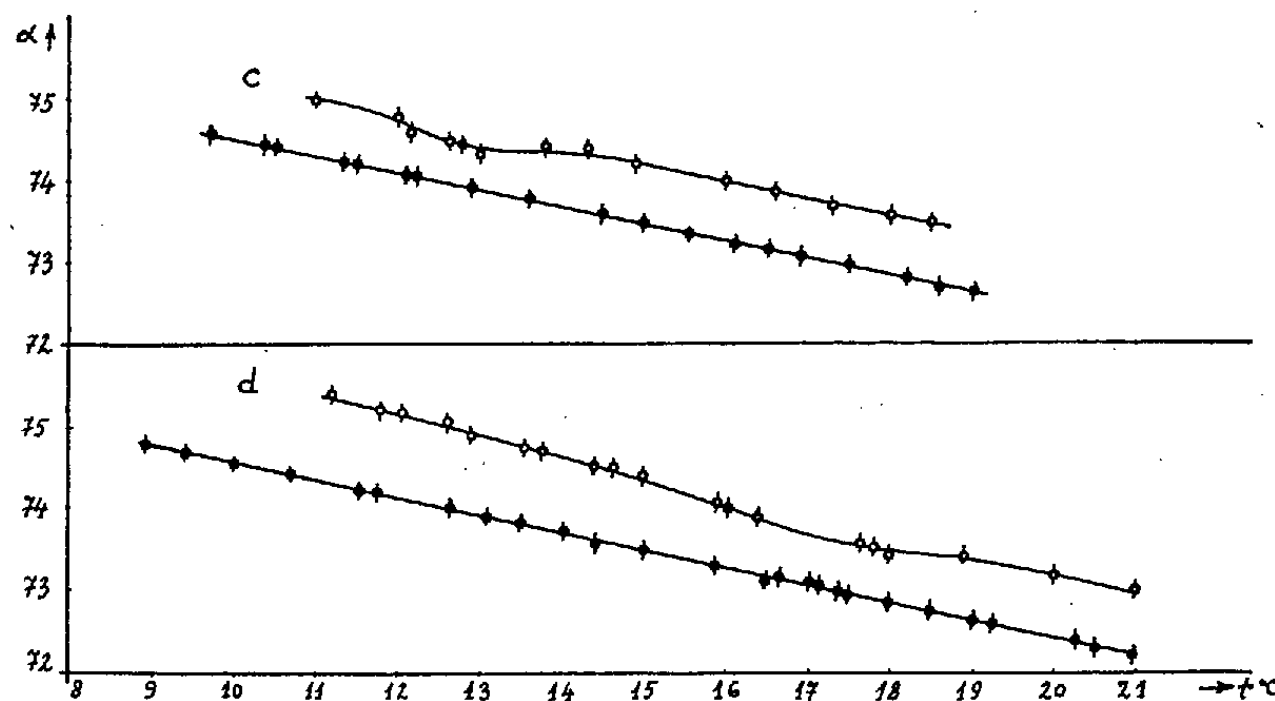


Fig. 4.

Ces courbes ont été obtenues par des mesures alternatives, au repos et en rotation, faites durant l'augmentation de la température.

Dans le cas des fréquences plus grandes que celles qui sont notées dans les figures, des perturbations se sont produites qui ont eu pour conséquence le fait que les mesures n'ont plus été reproductibles qu'après un temps plus long.

L'examen des courbes des figures 1 à 4 montre que les points d'inversion dans le cas du glycol, de l'eau et du benzène se trouvent à une température d'autant plus élevée que la fréquence de rotation est plus grande. Dans le cas de l'alcool butylique, où l'inversion de l'effet rotocinétique ne se produit pas, à une fréquence plus grande le minimum de la courbe est poussé vers des températures plus élevées.

Les résultats des expériences décrites ci-dessus paraissent s'accorder très bien avec ceux déjà obtenus ⁽¹⁾, ⁽²⁾; il faut remarquer également que le traitement mécanique préalable, étudié chez le glycol, a la même influence dans le cas de l'eau, du benzène et de l'alcool butylique.

(*) Séance du 14 septembre 1959.

(1) M. BORNEAS et E. KALMAN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1710; 246, 1958, p. 944 et 2256.

(2) M. BORNEAS et I. BĂBUTĂ, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1164, 2865 et 3281.

(3) G. PICCARDI et E. FERRONI, *Annali di Chim.*, 41, 1951, p. 3.

(4) E. FERRONI et G. ROVAI, *Rend. Acad. Naz. Lincei*, 11, 1951, p. 202.

ÉLECTRONIQUE. — *Étude des importances relatives des anisotropies dans un plasma faiblement perturbé.* Note (*) de MM. **JEAN-LOUP DELCROIX** et **DANIEL QUEMADA**, présentée par M. Louis de Broglie.

Lorsqu'un champ électrique E faible est appliqué à un plasma homogène, la fonction de distribution des vitesses électroniques peut se développer en une série de polynômes de Legendre, qui représentent les différentes anisotropies créées par le champ E . On montre que, sous certaines conditions, l'anisotropie d'ordre n est proportionnelle à E^n .

1. Dans l'étude des gaz ionisés, il est commode de développer la fonction de distribution des électrons en une série d'anisotropies représentées par des fonctions sphériques. Quand la distribution locale présente un axe de symétrie, ce développement se réduit à

$$(1) \quad f(v) = \sum_n a_n C_{n0} = \sum_n a_n v^n P_n(\mu) \quad (\mu = \cos \theta).$$

Pour les gaz faiblement ionisés, le modèle de Lorentz permet de montrer ⁽¹⁾ que si le milieu est soumis à l'action d'un champ électrique faible E , le coefficient a_n est proportionnel à E^n .

Le but de la présente Note est de discuter ce théorème dans le cas des gaz fortement ionisés.

On peut d'abord remarquer que cette propriété est en contradiction avec l'existence d'électrons découplés dans le gaz. En particulier, si le découplage est total la distribution est ordonnée autour de la vitesse \vec{v} ; on a

$$f(\vec{v}) = A \delta(\vec{v} - \vec{v}_0) = \sum_l \alpha_l P_l, \quad \text{avec} \quad \alpha_l \approx \frac{2l+1}{v_0^2} \delta(v - v_0), \quad v_0 \approx \frac{qE}{m} t,$$

ce qui montre que le théorème étudié ne peut pas être valable dans ce cas, les anisotropies étant d'autant plus importantes que leur ordre est plus élevé. Néanmoins, on peut penser que pendant un temps assez court, à partir de l'application du champ électrique, les anisotropies d'ordre élevé n'ont pas encore eu le temps de se développer. Ceci reviendra à supposer dans les calculs que, à partir d'un certain rang N , toutes les anisotropies sont nulles.

Un autre cas intéressant est celui où le champ est alternatif. Il est évident que si la fréquence est basse, la situation n'est pas essentiellement différente de celle où le champ est continu. Au contraire, si la fréquence est élevée, les électrons n'auront pas le temps de se découpler et alors on peut s'attendre à ce que les anisotropies d'ordre très élevé ne s'établissent pas.

2. Pour étudier le phénomène, nous ferons les hypothèses que les anisotropies d'ordre $\geq N$ donné sont nulles; que le champ électrique, dirigé suivant Oz est faible; que la fonction de distribution des électrons est

développée suivant (1), et que la fonction de distribution des ions est maxwellienne à la température T.

L'équation de Fokker-Planck sans terme de diffusion et de force magnétique se réduit à

$$(2) \quad \frac{\partial f_c}{\partial t} + \frac{q}{m} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \frac{\partial f_c}{\partial \mathbf{v}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}.$$

A l'aide des formules de Rosenbluth ⁽²⁾, le second membre peut être exprimé sous la forme

$$(3) \quad \frac{2\nu^2}{\gamma_e} \left(\frac{\partial f_c}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \frac{\partial}{\partial \nu} (f_c \mathbf{E}) + \frac{\partial^2}{\partial \nu^2} (f_c \mathbf{H}) + \frac{\partial}{\partial \mu} (f_c \mathbf{G}) + \frac{\partial^2}{\partial \mu \partial \nu} (f_c \mathbf{K}) + \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} (f_c \mathbf{L}),$$

où les E, H, G, K, L sont des combinaisons linéaires des dérivées première et seconde par rapport à ν et μ de deux fonctions \mathcal{H}_e et \mathcal{G} .

Ces deux fonctions sont, elles aussi, développées en série de polynômes de Legendre ⁽²⁾

$$(4) \quad \mathcal{H}_e = \sum_n \sum_b \frac{m_e + m_b}{m_b} A_n^{(b)}(\nu) P_n(\mu), \quad \mathcal{G} = \sum_n \sum_b B_n^{(b)}(\nu) P_n(\mu),$$

où les fonctions $A_n^{(b)}$ et $B_n^{(b)}$ ne dépendent que de la vitesse et du coefficient $a_n^{(b)}$ de C_{n0} dans le développement de la fonction de distribution f_b des particules (b) .

3. Le coefficient de P_n dans le développement du premier membre de l'équation (2) est

$$(5) \quad \nu^n \frac{\partial a_n}{\partial t} + \frac{q}{m} \mathbf{E} \cdot \left\{ \frac{n}{2n-1} \nu^{n-1} \frac{\partial a_{n-1}}{\partial \nu} + (n+1) \nu^n \left[\frac{\nu}{2n+3} \frac{\partial a_{n+1}}{\partial \nu} + a_{n+1} \right] \right\}.$$

4. La fonction de distribution f_i des ions étant maxwellienne, seuls des termes isotropes $A_0^{(i)}$ et $B_0^{(i)}$ interviennent dans \mathcal{H}_e et \mathcal{G} . On peut donc les inclure dans les termes isotropes $A_0^{(e)}$ et $B_0^{(e)}$ provenant de f_e . Alors (4) s'écrit

$$(6) \quad \begin{cases} \mathcal{H}_e = \sum_n \mathcal{H}_n \\ \mathcal{G} = \sum_n \mathcal{G}_n \end{cases} \quad \text{avec, pour } n \neq 0 \quad \begin{cases} \mathcal{H}_n = 2 A_n^{(e)} P_n \\ \mathcal{G}_n = B_n^{(e)} P_n \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \mathcal{H}_0 = 2 A_0^{(e)} + \frac{m+M}{m} A_0^{(i)}, \\ \mathcal{G}_0 = B_0^{(e)} + B_0^{(i)}. \end{cases}$$

Les relations (6) portées dans (3) conduisent à écrire

$$\mathbf{E} = \sum_m \mathbf{E}_m, \quad \mathbf{H} = \sum_m \mathbf{H}_m, \quad \dots,$$

où

$$(7) \quad \begin{cases} \mathbf{E}_m = e_m \mathbf{P}_m, \\ \mathbf{H}_m = h_m \mathbf{P}_m, \\ \mathbf{G}_m = (g_{m-1}^{(1)} + g_{m+1}^{(2)}) \mathbf{P}_m, \\ \mathbf{K}_m = (k_{m-1} + k_{m+1}) \mathbf{P}_m, \\ \mathbf{L}_m = (l_{m-2}^{(1)} + l_m^{(2)} + l_{m+2}^{(3)}) \mathbf{P}_m, \end{cases}$$

en précisant que seul a_j intervient dans le calcul d'un coefficient e, h, \dots d'indice j .

5. L'introduction des expressions (7) dans (3) conduit à des opérations sur des produits $P_m P_n$ qu'il est impossible d'expliciter, mais qui ne sont pas indispensables à la résolution de notre problème. Il nous suffit, en effet, de chercher quels sont les a_i qui contribuent au coefficient de P_n dans le second membre.

Pour simplifier l'écriture, nous conviendrons de représenter par α_i , toute combinaison linéaire et homogène des a_i , de ses dérivées par rapport au temps ou à la vitesse v , et d'intégrales telles que $A_i^{(e)}$ ou $B_i^{(e)}$, dans laquelle les coefficients ne sont fonction que de i et v . En égalant les termes en P_n de deux membres de (2), on trouve la suite d'équations suivantes :

$$\begin{aligned} \alpha_0 + E\alpha_1 &= \sum_{q=0}^{\infty} (\alpha_q \cdot \alpha_q), \\ \alpha_1 + E(\alpha_0 + \alpha_2) &= \sum_{q=0}^{\infty} (\alpha_{q+1} \cdot \alpha_q + \alpha_q \cdot \alpha_{q+1}), \\ &\dots\dots\dots, \\ \alpha_n + E(\alpha_{n-1} + \alpha_{n+1}) &= \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{p=0}^n (\alpha_{n-p+q} \cdot \alpha_{p+q}), \\ &\dots\dots\dots, \end{aligned}$$

qui montre l'existence d'un couplage de a_n avec les a_i de tous les ordres.

6. En prenant E comme infiniment petit principal, et si de plus, on suppose que $a_{N+k} = 0$, $k = 0, 1, 2, \dots$, on peut alors démontrer que $\alpha_n (n < N)$ est d'ordre $\geq n$, et, α_n étant linéaire en a_n , qu'il en est de même de a_n .

7. Le théorème énoncé semble donc établi dans l'hypothèse où, à partir d'un certain rang N , les anisotropies sont négligeables; ce qui est en accord avec les restrictions annoncées au début.

(*) Séance du 22 juin 1959.

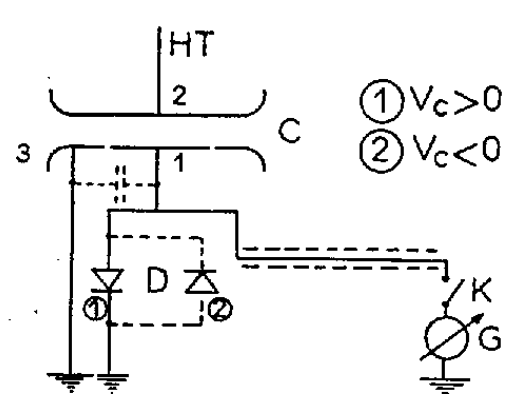
(1) BAYET, DELCROIX et DENISSE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 171.

(2) ROSENBLUTH et MAC DONALD, *Ind. Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1.

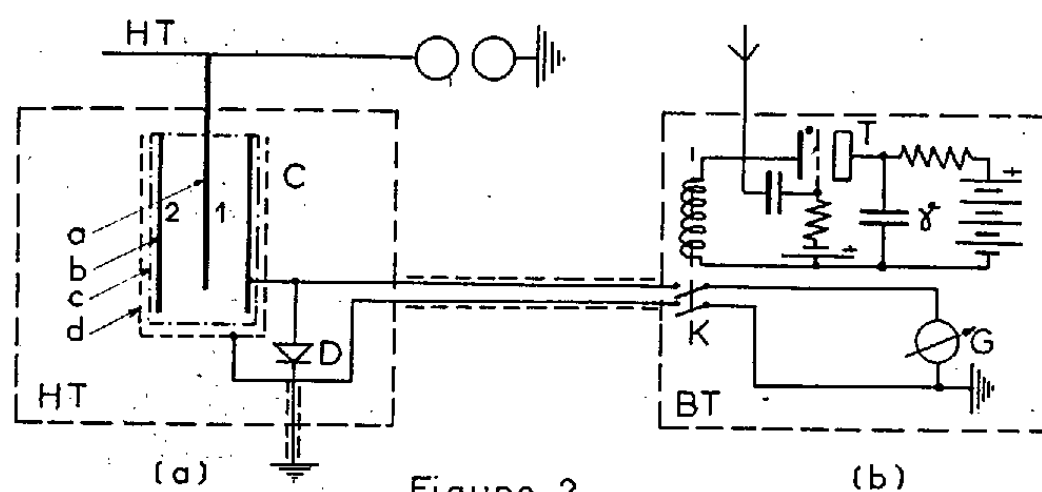
ÉLECTROTECHNIQUE. — *Voltmètre de crête destiné à la mesure des impulsions isolées haute tension.* Note de MM. **GEORGES GIRALT** et **EMMANUEL KROUK**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs présentent une réalisation particulière d'un voltmètre destiné à la mesure de la valeur de crête des impulsions isolées haute tension basé sur la méthode du blocage de la charge maximale qui a été proposée par l'un d'entre eux (1).

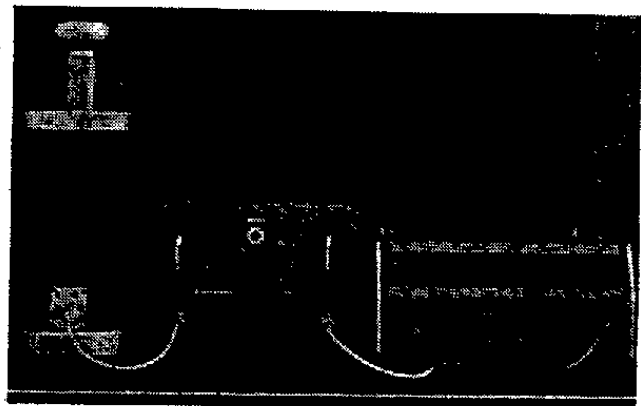
Le schéma de principe d'un voltmètre de crête basé sur la méthode du blocage de la charge maximale est représenté sur la figure 1.



— Figure 1 —



— Figure 2 —



- a : électrode haute tension 1
- b : électrode de mesure 2
- c : isolant
- d : anneau de garde

Grâce aux propriétés unidirectionnelles de la diode D et si l'on choisit l'instant t_0 de fermeture de l'interrupteur K de telle sorte que $V_2(t_0) = 0$, on sait que la quantité d'électricité Δq reçue par le galvanomètre balistique G est donnée par la relation

$$\Delta q = C_{12} V_C,$$

V_C étant la valeur de crête de la tension appliquée au condensateur.

Nous nous sommes proposés, dans une première étape, d'effectuer la réalisation d'un voltmètre de crête basé sur ces principes et plus particulièrement destiné à la mesure d'impulsions haute tension jusqu'à 50 kV de crête.

Trois éléments particuliers constituent en définitive le voltmètre :

— le condensateur H. T. C;

- l'élément unidirectionnel D;
- le système K d'interruption du circuit de mesure.

Le condensateur C est le seul élément H. T. du montage et c'est sa constitution qui fixe, entre autres, la sensibilité même de l'appareil. La nécessité de soustraire ce dispositif aux phénomènes d'hystérésis diélectrique et de charge rémanente nous a conduit à utiliser un condensateur à air, à capacité fixe. La forme cylindrique, à encombrement réduit, nous a paru la mieux adaptée. Le condensateur réalisé (*fig. 2 a*) de diamètre extérieur $2b = 138$ mm et de 300 mm de hauteur présente une capacité $C = 15,23$ pF.

Le diamètre du cylindre qui constitue l'électrode H. T. a été déterminé en faisant intervenir la condition qui donne un champ électrique minimal :

$$\frac{d}{da} \left(a \log \frac{b}{a} \right) = 0.$$

D'où le diamètre : $2a = 50,6$ mm.

L'élément unidirectionnel D doit présenter les caractéristiques d'un redresseur de courant parfait. Son rôle est de maintenir la charge de l'électrode de mesure 1 du condensateur à la valeur maximale qu'elle a atteinte en évitant l'effet de la décroissance de la tension sur la charge qu'elle a accumulée. Les diodes à pointe au silicium du type 13 P 2 conviennent particulièrement.

Il convient de noter que cet élément est soumis à une tension inverse V_1 proportionnelle à la capacité C_{12} du condensateur et inversement proportionnelle à la capacité propre C_{11} de l'électrode de mesure. L'adjonction d'un condensateur C' en parallèle sur l'armature 1 permettra donc d'accroître la capacité propre de l'armature de mesure afin de réduire jusqu'à une valeur convenable la tension inverse appliquée à la diode D.

L'élément B. T. comportant le dispositif de commande de l'interrupteur K et le galvanomètre balistique de mesure peut être associé à divers condensateurs pour la mesure de tension de valeurs de crête très différentes.

La réalisation de cet élément est représentée sur la figure 2 b.

Lorsqu'une impulsion H. T. est appliquée au condensateur C, la grille du thyatron reçoit, par l'intermédiaire d'une antenne, un top positif de déblocage.

Le condensateur γ se décharge alors dans la bobine du relais K qui se ferme et met ainsi en circuit le galvanomètre. Le temps de réponse thyatron-relais est de l'ordre de 18 ms. Ce temps est nettement supérieur à la durée des impulsions que doit mesurer le voltmètre et en même temps nettement inférieur à la constante de temps du circuit formé par C_{11} capacité de l'électrode de mesure et C' en série avec la résistance inverse de la diode D.

L'appareil réalisé permet la mesure d'impulsions haute tension de durée comprise entre 0,1 μ s et 10 ms présentant des valeurs de crête comprises entre 0 et 50 000 V pour le condensateur H. T. utilisé. L'emploi d'un condensateur plan à plateaux dans l'air ⁽²⁾ a permis des mesures de hautes tensions atteignant 400 000 V de crête.

Il faut noter que ce voltmètre permet à volonté la mesure de la valeur du maximum positif ou du maximum négatif d'une impulsion oscillatoire quelle que soit l'importance relative de leurs amplitudes. Il est ainsi, par exemple, possible de mesurer le maximum négatif des oscillations qui prennent naissance lors de la coupure par un éclateur d'une onde de choc positive.

(1) G. GIRALT, *Comptes rendus*, 246, 1959, p. 3227.

(2) R. LACOSTE et G. GIRALT, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 321; J. LAGASSE, R. LACOSTE et G. GIRALT, *Rev. Gén. Électr.*, 66, p. 307-324.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Frittage d'oxyde d'uranium de surface spécifique élevée.* Note (*) de MM. ALAIN BEL, BERNARD FRANÇOIS, ROGER DELMAS et ROGER CAILLAT, transmise par M. Francis Perrin.

L'aptitude au frittage d'une poudre d'oxyde d'uranium provenant d'uranate d'ammonium ou de peroxyde d'uranium, est étroitement liée à sa surface spécifique. Lorsque celle-ci, est supérieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$, il existe une température optimum de frittage dans l'hydrogène. Cette température est d'autant moins élevée que la surface spécifique de la poudre est plus grande.

La surface spécifique d'une poudre est une des caractéristiques essentielles lorsqu'on envisage de la fritter. Or, il est possible de préparer du bioxyde d'uranium de surface spécifique déterminée : selon les conditions de préparation, on peut obtenir une poudre de surface spécifique comprise entre 1 et $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Les poudres ainsi obtenues se réoxydent spontanément à la température ambiante au contact de l'air.

Si cette réoxydation est conduite dans des conditions telles qu'elle ne s'accompagne pas d'une élévation de température notable, on obtient alors des oxydes de composition finale UO_{2+x} et, toute autre chose restant égale par ailleurs, il existe une relation entre cette composition finale et la surface de la poudre initiale. Cette relation a été décrite par l'un de nous dans un précédent travail ⁽¹⁾.

Cela étant, nous avons étudié les densités apparentes obtenues par frittage dans l'hydrogène au départ de poudres réoxydées ou non : nous avons constaté que, dans les deux cas, pour des poudres de surface spécifique supérieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$, la courbe figurant la relation entre les densités obtenues en fonction des températures de frittage comprises entre 900 et 1500°C , présente un maximum. La température correspondant à ce maximum est d'autant moins élevée que la surface spécifique de la poudre utilisée est plus grande.

Par ailleurs, la dimension moyenne des cristaux obtenus après frittage à une température donnée est d'autant plus grande que la surface spécifique de la poudre utilisée est elle-même plus grande.

Le rapprochement de ces deux faits amène à formuler l'hypothèse qu'un développement rapide de la cristallisation, au cours du frittage, peut devenir un obstacle à l'élimination des porosités.

Une hypothèse analogue a déjà été avancée par Burke dans le cas du frittage de l'alumine ⁽²⁾.

Les expériences qui nous ont amenés à cette première conclusion ont été faites dans les conditions suivantes :

— les poudres de bioxyde d'uranium sont obtenues par réduction du trioxyde UO_3 issu lui-même soit de la calcination du peroxyde d'uranium soit de la calcination de l'uranate d'ammonium;

— le traitement se décompose en deux paliers de réduction successifs : le premier à une température fixe 400°C et de durée variable, de 2 à 20 h, selon les quantités de poudres traitées; l'autre d'une durée uniforme de 2 h à une température qui, dans nos essais, a varié de 600 à 1000°C .

On obtient ainsi différentes poudres de bioxyde d'uranium, qui sont mises en forme et frittées dans les conditions définies ci-après :

1^o Dans le cas des oxydes stœchiométriques, le traitement de frittage comporte une mise en forme, après incorporation de 3 % de camphre et

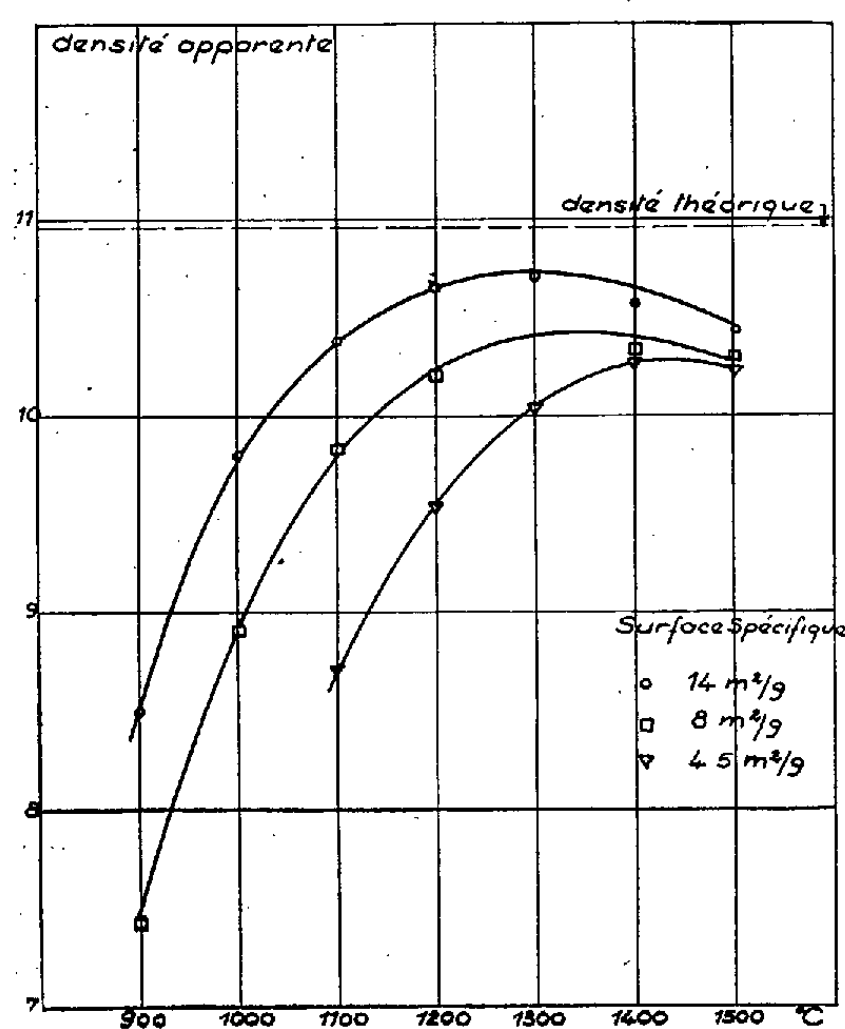


Fig. 1.

Fig. 1. — Densité en fonction de la température de frittage.
Poudre initiale : UO_2 stœchiométrique obtenu au départ de peroxyde d'uranium.

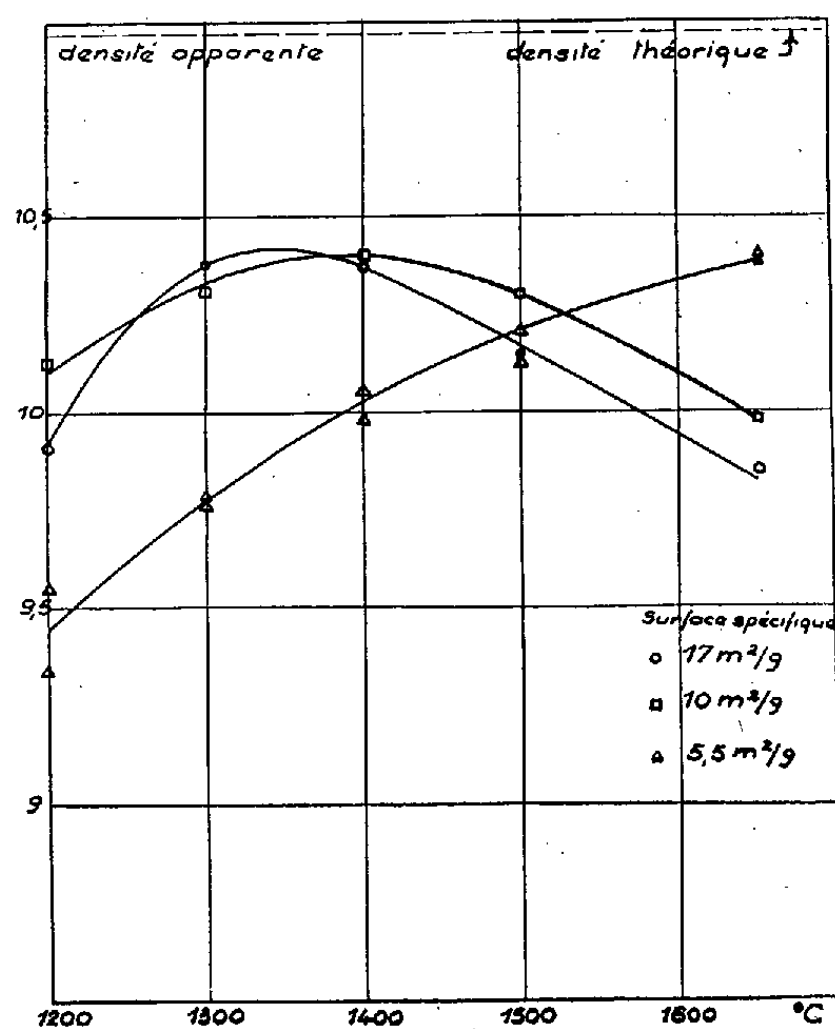


Fig. 2.

Fig. 2. — Densité en fonction de la température de frittage.
Poudre initiale : UO_2 non stœchiométrique obtenu au départ de peroxyde d'uranium.

de 0,5 % d'acide stéarique, sous 4 t/cm^2 , en cylindres de diamètre 10 mm et hauteur 5 à 6 mm. Toutes ces opérations ont lieu en atmosphère d'argon purifié de manière à préserver les poudres de la réoxydation.

2^o Dans le cas des oxydes non stœchiométriques, après réoxydation des poudres à l'air jusqu'à l'équilibre, le traitement de frittage comporte l'incorporation de 3 % de camphre et 0,75 % d'acide stéarique, une granulation à travers un tamis de 0,59 mm d'ouverture de maille et une compression sous 5 t/cm^2 en cylindres de diamètre 10 mm et hauteur 10 à 12 mm; les liants organiques sont éliminés des produits crus par un chauffage sous vide à 180°C .

Dans le premier cas, le frittage est effectué au laboratoire sous une atmosphère d'hydrogène pur; sa durée est de 3 h. Dans le second cas,

le frittage est mené dans une installation semi-industrielle sous une atmosphère d'ammoniac craqué; sa durée est de 5 h.

Pour les deux cas considérés, les courbes reliant la densité apparente des frittés à la température de frittage sont données dans les figures ci-jointes.

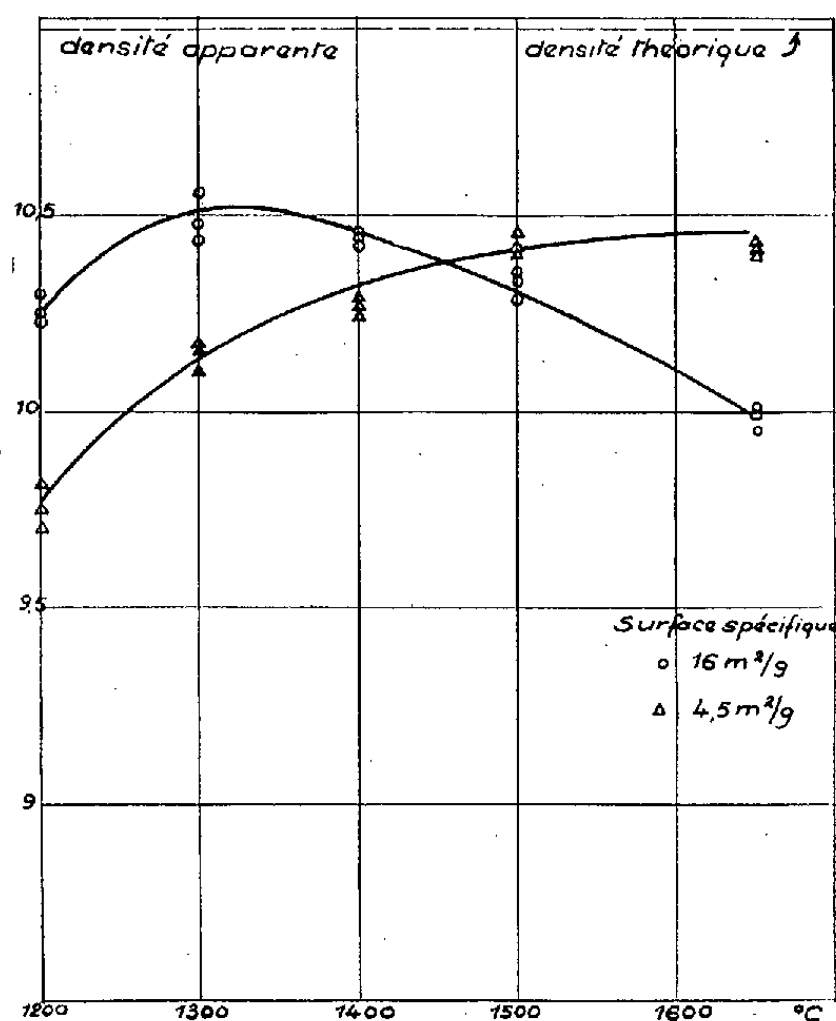


Fig. 3. — Densité en fonction de la température de frittage.
Poudre initiale : UO_2 non stœchiométrique obtenu au départ d'uranate d'ammonium.

(*) Séance du 7 septembre 1959.

(¹) A. BEL et Y. CARTERET, *Contribution à l'étude du frittage de l'oxyde d'uranium*, Conférence de Genève P/1165, 1958.

(²) J. E. BURKE, *J. Amer. Cer. Soc.*, 40, n° 3, 1957, p. 80.

MÉTALLURGIE. — *Sur une préparation du calcium par décomposition métallothermique, sous pression réduite, de son carbure.* Note de MM. **ÉTIENNE BONNIER** et **PIERRE POYET**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

Les auteurs analysent les facteurs de la décomposition du carbure de calcium par le ferrotitane. Avec le dispositif dont les caractéristiques géométriques sont indiquées, les conditions optimales sont : granulométrie module 26-30 AFNOR, température 1450° C et pression 0,5 μ Hg. Le taux maximal d'impuretés du calcium obtenu n'excède pas 1,30 % et le métal est susceptible d'être bidistillé.

Les études antérieures reposent, soit sur la décomposition thermique directe du carbure de calcium ⁽¹⁾, soit sur la fixation du carbone par le silicium ⁽²⁾ ou par l'aluminium et le fer ⁽³⁾. La réaction ayant lieu sous pression réduite, le calcium distille et doit être recueilli sur un condenseur.

Nous avons procédé à une étude des conditions d'élaboration du calcium à partir de son carbure, en utilisant le titane, introduit dans la charge sous forme de ferrotitane aluminothermique, comme agent fixateur du carbone. Nos essais ont été réalisés dans le four de laboratoire précédemment décrit ⁽⁴⁾ qui permet d'atteindre 1550° C sous une pression de l'ordre de 0,5 μ Hg.

Les caractéristiques géométriques du creuset de graphite dans lequel s'effectue la réaction sont : hauteur, 65 mm; diamètre extérieur, 57 mm; diamètre intérieur, 44 mm.

La charge, d'un poids total de 124 g, est composée de 18 % de carbure de calcium à 50 % de calcium et de 82 % de ferrotitane à 45 % de titane.

La pression est maintenue à 0,5 μ Hg.

Les facteurs étudiés sont : la granulométrie des matières premières, la température, la durée de la distillation dans la zone de température choisie.

Les résultats correspondants sont résumés dans le tableau ci-après :

N° de l'essai.	Granulométrie module AFNOR.		Poids du résidu (g).	Taux d'extraction du calcium (%).	Répartition des impuretés (%).	Nature de l'essai.	
	Ca C ₂ .	Fe-Ti.				Temps (mn).	Température (°C).
1...	36-37	31-34	117	64	-	30	1 390-1 440
2...	31-34	28-30	113,9	92	-	30	1 400-1 540
3...	26-30	28-30	113,3	98	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si} = 0,048 \\ \text{Fe} = 0,98 \\ (\text{Al} + \text{Ti} + \text{P}) = 0,3 \end{array} \right.$	30	1 400-1 460
4...	26-30	28-30	117,3	60	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si} = 0,05 \\ (\text{Fe} + \text{Al} + \text{Ti} + \text{P}) = 1,25 \end{array} \right.$	40	1 390-1 420
5...	26-30	28-30	120	36	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si} = 0,01 \\ (\text{Fe} + \text{Al} + \text{Ti} + \text{P}) = 1 \end{array} \right.$	25	1 390-1 420
6...	26-30	28-30	120,4	33	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si} = 0,03 \\ (\text{Fe} + \text{Al} + \text{Ti} + \text{P}) = 1,2 \end{array} \right.$	15	1 390

Il n'y a pas de réaction appréciable entre le creuset de graphite et le ferrotitane.

La confrontation des essais 1, 2 et 3 montre que, dans les conditions géométriques des essais, le rendement optimal est obtenu avec la granulométrie module 26-30. L'emploi de poudres plus fines entraîne un tassement de la charge d'effet cinétique défavorable. Le broyage du carbure, réalisé sous atmosphère d'argon dans un mortier pneumatique spécialement conçu à cet effet, est suivi du tamisage et de la préparation de la charge, effectués dans une boîte à gants maintenue également sous argon; moyennant ces précautions, le titre du carbure n'est pas affecté par ces manipulations préliminaires et sa surface spécifique, déterminée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller, est de l'ordre de $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Par ailleurs, tous autres facteurs étant maintenus constants, le taux d'extraction diminue rapidement lorsqu'on s'éloigne de la zone de température optimale voisine de 1450°C . La réaction métallothermique, qui a lieu en phase solide, s'effectue relativement lentement : dans les conditions opératoires de l'essai 5, la vitesse d'extraction du calcium est de $0,60 \text{ g/mn}$.

Les analyses du calcium brut obtenu, exécutées sans aucun écouillage préalable du métal, mettent en évidence que la teneur en impuretés du condensat est très peu affectée par les variations de température dans le domaine de 1390 à 1460°C , ou par la durée de l'essai, c'est-à-dire finalement par le taux d'extraction. La pureté du métal est de l'ordre de celle des produits obtenus par d'autres procédés de distillation ⁽⁵⁾ ou de réduction ⁽⁶⁾.

Une étude des résidus nous a permis d'isoler TiC formé dans la réaction. Les autres carbures présents, ainsi que les particules métalliques résiduelles non carburées, sont attaqués pendant 6 h par HCl concentré bouillant. Après filtration, TiC ($d = 4,93$) est séparé des traces de SiC ($d = 2,81$) éventuellement présentes, par différence de densité dans la liqueur de Clérici ($d = 4,06$). L'examen radiocristallographique confirme la formation de TiC ($a = 4,32 \text{ \AA}$).

Cette étude a révélé que dans la réaction envisagée, le pourcentage de carbone fixé par le titane augmente avec le taux d'extraction, mais ne dépasse pas, dans les conditions optimales, 38 % du carbone total déplacé : toutes conditions de l'essai n° 3 étant réalisées, on obtient, en faisant varier le temps, les résultats suivants :

Taux d'extraction du calcium en %	98	68	58,5
Carbone fixé par le titane en % du carbone total déplacé...	38	34,1	16,8

La fixation du carbone ne relève donc pas exclusivement de sa réaction avec le titane; elle est assurée en grande partie par le fer dont l'affinité pour le carbone croît avec la température, alors que celle du titane, beaucoup plus élevée en valeur absolue, est décroissante dans les mêmes

conditions. La réactivité modérée du titane dans le cas présent atteste donc de l'importance de l'affinité Fe-Ti; cette circonstance est favorable à la pureté du métal volatil qui ne contient ainsi que très peu de fer.

(¹) S. JAFFE et J. PARKS, Brevet 2.839.380, United States Patent Office, 17 juin 1958; HACKSPILL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2969.

(²) D. HANAWALT, Brevet 2.122.419, United States Patent Office, juillet 1938; L. E. WARD, Brevet 2.122.446, United States Patent Office, juillet 1938.

(³) VIGNIAL, *Thèse*, Université de Grenoble, 1956.

(⁴) E. BONNIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 1722.

(⁵) J.-L. ANDRIEUX et E. BONNIER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1259.

(⁶) Société Électrométallurgique du Planet, Brevets français n° 958.230, 1950 et n° 1.004.466, 1952.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Grenoble*).

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence du Permien dans le massif paléozoïque interne du Rif (Maroc)*. Note de M. YVES MILLIARD, transmise par M. Paul Fallot.

La découverte de *Lebachia (Walchia) piniformis* dans la série dite permo-triasique du massif paléozoïque interne du Rif permet de prouver, pour la première fois, l'existence du Permien dans la zone kabylo-bético-rifaine.

L'analogie du Permo-Trias du massif paléozoïque interne du Rif avec celui d'Andalousie avait incité MM. P. Fallot ⁽¹⁾ et M. Blumenthal ⁽²⁾, en l'absence de fossiles, à considérer la série grés-conglomératique rouge lie-de-vin, transgressive sur le Paléozoïque, comme werfénienne plutôt que permienne.

Or, au cours des recherches sur le Paléozoïque rifain, deux gisements à plantes ont été découverts dans les grès permo-triasiques. L'un, situé à 4 km environ au Nord-Est de Soko el Telata ($x = 102,2$; $y = 139,6$; carte au 1/50 000^e, Yebala 2₃), n'a livré que des végétaux indéterminables. Par contre, près du douar Queddana, 2 km à l'Est de Soko el Telata ($x = 101,1$; $y = 136,6$; Yebala 2₃), des grès rouges violacés ou blanchâtres, micacés, à stratification entrecroisée, intercalés dans des marnes sableuses rouges et vertes, ont fourni des plantes parmi lesquelles Mme P. Danzé-Corsin, qui a bien voulu étudier ces échantillons, a déterminé un fragment de *Lebachia (Walchia) piniformis* (Schloth.) Florin, qui apparaît dès le Stéphanien moyen mais dont l'extension principale se situe au Permien, qu'elle ne dépasse pas.

Dans le premier gisement, le niveau à plantes est situé à 60 m au-dessus des niveaux conglomératiques de base, la série gréseuse atteint 200 m d'épaisseur et est recouverte, en position anormale, par du Paléozoïque plus ancien. Dans le gisement de Queddana, il n'est pas possible de situer le niveau à *Walchia* par rapport aux conglomérats de base. Il est cependant probable qu'il est situé assez haut dans la série, les marnes étant généralement supérieures aux grandes masses gréseuses.

Le Permien représente donc une partie — sans doute importante — de l'ensemble grés-conglomératique rouge. On ne peut cependant pas dater la transgression de base avec précision. En effet, les conglomérats rouges reposent en légère discordance sur différents termes du Paléozoïque, parmi lesquels du Carbonifère qui sera décrit ultérieurement; cependant l'existence du Stéphanien et du Westphalien reste problématique.

La partie supérieure de cet ensemble rouge, de faciès grés-marneux, appartient-elle déjà au Werfénien? Il n'est pas possible de l'affirmer car les contacts au Nord de Tétouan entre ce Permo-Trias et les dolomies du jebel Dersa sont moins démonstratifs qu'on ne le croyait. Cependant

au Sud de Tétouan, à Koudiat el Arbaa ($x = 114,5$; $y = 106,4$; Yebala 4₃), on trouve, intercalé dans les marnes sableuses et grès rouges micacés, une zone dolomitique d'une dizaine de mètres d'épaisseur, qui débute par un conglomérat local à ciment dolomitique et galets de Primaire, surmonté par des bancs de dolomie peu épais, jointifs ou séparés par des interlits de dolomie argileuse. Ici aussi, les marnes et grès supérieurs à ces dolomies sont recouverts en contact anormal par du Paléozoïque.

Aux environs de Beni Salah et près de Mokadassem on observe des intercalations dolomitiques analogues dans les grès et marnes lie-de-vin. Il est donc possible que le sommet de cette série appartienne au Trias inférieur.

C'est la première fois, à notre connaissance, qu'on peut dater avec certitude le Permien dans l'ensemble kabylo-bético-rifain. Alors que, dans le Bétique de Malaga, les conglomérats et grès rouges sont considérés comme werféniens, en Algérie, M. M. Durand-Delga ⁽³⁾ pense que certains grès rouges anté-liasiques dateraient de la fin du Trias. Par contre, dans le Maroc central, à Khenifra en particulier, M. H. Termier ⁽⁴⁾ a mis en évidence la discordance de la série grés-conglomératique rouge permienne à base sans doute stéphanienne supérieure sur le Paléozoïque plus ancien.

Malgré l'analogie des faciès de base de cette série avec celle du Paléozoïque interne du Rif, on ne peut encore dater ici avec précision la phase hercynienne immédiatement antérieure à la transgression des conglomérats rouges.

(1) *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 40, 1937.

(2) *B. Inst. geol. y min. de España*, n° 54, 1936.

(3) *B. Serv. Carte géol. Algérie*, 1955.

(4) *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 33, 1936.

ÉCOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la microflore de quelques terres de Sapinières.*Note de M. **RICHARD MOREAU**, présentée par M. Philibert Guinier.

L'auteur n'a pas noté de différences nettes entre les diverses microflores étudiées. Par contre, un extrait d'humus de Sapinière âgée ou de Hêtraie exerce une action sélective sur la microflore du sol d'une Sapinière plus jeune. Il doit donc exister des différences microbiologiques qualitatives, qui sont fonction de la composition de l'humus, et par conséquent de celle de la litière et du peuplement.

L'étude de diverses terres de Sapinières du Doubs nous a montré que, malgré la variété des sols et des peuplements, on ne pouvait noter entre elles de différences microbiologiques très significatives. Les analyses suivantes (juin-juillet 1958) semblent le prouver :

1. Forêt du Valdahon : feuillus mél angés. Régénération en Sapin (*Abies alba* Mill.), de 15 ans environ. Rendzine brunifiée. pH 6,1. C/N = 13,4. Bactéries ⁽¹⁾ : 30, dont Sporulées : 15 %; Actinomycètes ⁽¹⁾ : 9; Champignons ⁽¹⁾ : 0,20.

2. Forêt de Vercel : Sapinière pure de 60 ans, avec semis de Sapin. Présence de *Blechnum spicant* (L.) Withg. Sol lessivé marmorisé. Humus assez actif. pH 5,6. C/N = 17. B. : 21, dont Sp. : 5 %; Act. : 1,5; Ch. : 0,15.

3. Forêt d'Adam-les-Vercel : Sapinière pure de 120 ans, avec semis. Sol brun à Mull forestier. pH 5,4; C/N = 16,1. B. : 20, dont Sp. : 4 %; Act. : 5; Ch. : 0,10.

4. Forêt d'Épenoy : Sapinière de 200 ans et plus, sans régénération. Rendzine brunifiée. pH 5,8. C/N : 12,8. B. : 31, dont Sp. : 8 %; Act. : 8; Ch. : 0,05.

(Analyses chimiques du Laboratoire de Pédologie de l'École nationale des Eaux et Forêts, à Nancy.)

Le tableau que nous avons donné dans une Note précédente peut s'appliquer à chacun de ces sols : pauvreté microbiologique, égal ralentissement de nombreux processus physiologiques. Cependant, dans la population fongique, nous avons trouvé certaines différences qualitatives : *Zygorhynchus Moelleri* et *Trichoderma viride* s. l., abondants dans la terre n° 2, étaient inexistantes en 4.

Toutes ces analyses ont été faites à l'aide de milieux de culture classiques, qui utilisent en particulier la gélose à l'extrait de terre standard. Nous avons cherché si nous obtiendrions les mêmes résultats en réalisant les comptages sur des milieux à base d'extraits de terres forestières. Pour cela, nous avons préparé, selon notre technique habituelle ⁽²⁾, un extrait de la terre n° 4 (horizon de surface très humifère) et un autre d'une terre de Hêtraie en régénération (rendzine). Chaque extrait a été utilisé soit pur, soit dilué au 1/5^e, puis gélosé à 14 %.

Sur ces milieux, nous avons étudié la microflore de la terre n° 2 et obtenu les résultats suivants :

Milieux étudiés.	Bactéries		Actinomycètes		Bactéries sporulées	
	en millions.	(%).	en millions.	(%).	en milliers.	(%).
Standard (a).....	21,0	100	1,5	100	1 000	100
Extrait d'humus { pur (b).....	4,5	21,5	0,3	20	40	4
de sapinière } dilué au 1/5° (c)...	3,2	15	0,3	20	0	0
Extrait de terre { pur (d).....	8,6	41	0,7	46,5	10	1
de hêtraie } dilué au 1/5° (e)...	8,0	38	0,5	33	0	0

Les colonies provenant des milieux *b*, *c*, *d* et *e* ont été ensuite isolées et éprouvées selon les méthodes de Lochhead, légèrement remaniées par nous ⁽²⁾. Le tableau suivant donne les pourcentages obtenus. Les germes y sont classés en trois groupes, fonction de leurs besoins nutritionnels de plus en plus complexes; dans une dernière colonne nous indiquons le pourcentage des germes qui utilisent le tryptophane en libérant des composés indoliques indol, acide indol-acétique dans le milieu ⁽³⁾ :

Bactéries isolées de	Milieu avec sels minéraux et glucose (N nitrique)	Milieu précédent + aminoacides (dont tryptophane)	Milieu précédent + extrait de terre standard + extrait de levure	Formation de composés indoliques
	(%).	(%).	(%).	(%).
<i>b</i>	49	41	10	28
<i>c</i>	48	44	8	41
<i>d</i>	57	22	21	19
<i>e</i>	53	26	21	20

Les deux extraits de terre essayés ont donc une action antimicrobienne très marquée, l'extrait d'humus de Sapin — qui a montré aussi une action retardatrice nette sur la germination et la croissance du *Lepidium sativum* L. — étant le plus actif à la fois sur les Bactéries et les Actinomycètes. Les germes sporulés sont très fortement inhibés. Les extraits dilués ont une action plus nette encore, surtout sur les sporulés. A l'action toxique s'ajoute probablement celle due à la diminution des éléments nutritifs du milieu. Les Champignons n'ont pas montré de différences quantitatives.

L'étude des germes isolés montre que ceux qui se sont développés sur les milieux *b* et *c* ne sont pas les mêmes pour une part, que ceux qui ont poussé sur les milieux *d* et *e* : les pourcentages sont nettement différents. Il en est de même en ce qui concerne les germes qui utilisent le tryptophane.

Ces expériences montrent que le type de peuplement forestier — qui influe sur la composition de l'humus — et le type de sol ont une action profonde sur l'équilibre microbien des sols. Même si les microflores étudiées

sont quantitativement et physiologiquement voisines, elles sont néanmoins qualitativement différentes, ce dont la composition de l'humus est directement responsable. Sol, microflore et végétation sont intimement liés.

(¹) Les nombres de germes sont toujours donnés, sauf indications contraires, en millions par gramme de terre séchée à 105° C.

(²) R. MOREAU, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 303.

(³) R. MOREAU, *Ann. Univ. Besançon* (sous presse), nouv. série, *Pharmacie*, fasc. 1, 1959.

(Laboratoire de Botanique, École Nationale de Médecine et de Pharmacie de Besançon.)

PHYSIOLOGIE ANIMALE. — *Cycle testiculaire naturel de la Linotte et cycles induits par modification de l'illumination et de la période alimentaire journalières*. Note de M. LÉON VAUGIEN, présentée par M. Léon Binet.

L'activité reproductrice de la Linotte — *Acanthis cannabina* (L) — se situe au printemps ainsi que l'attestent les poids moyens testiculaires relevés sur 52 mâles chassés en toutes saisons : 0,5 à 3 mg de septembre à mars, 11 mg en mars, 60 mg en avril, 98 mg en mai, 74 mg en juin, 31 mg en juillet, 3 mg en août. La période nuptiale, marquée par un amaigrissement considérable des mâles (ils pèsent 16,2 g en juillet contre 21,6 g en décembre), s'achève vers la mi-juillet, en même temps que débute le remplacement complet du plumage ⁽¹⁾.

Je me propose de montrer le rôle de la durée du jour dans le déterminisme de l'activité génitale de la Linotte, tout en soulignant l'importance de la durée de la période quotidienne d'alimentation.

A partir du 15 janvier 1959, huit mâles, récemment capturés, furent éclairés 16 h chaque jour à l'aide d'un tube fluorescent blanc de 16 W. L'autopsie de ces oiseaux, après 36 jours d'illumination, révéla une augmentation de 23 fois du poids des testicules (moyenne, 46 mg; extrêmes, 31-64 mg) et leur maturité complète. Au cours de l'expérience, le poids corporel s'abaisse de 21,4 à 20,5 g, tandis que la quantité de nourriture ingérée journallement (mélange de graines d'alpiste et de millet) diminua un peu, bien que la période alimentaire, confondue avec la période de lumière, fût doublée.

Tout semble se passer dans cette expérience comme si la lumière artificielle se bornait à stimuler la fonction gonadotrope hypophysaire; en effet, j'ai obtenu également la croissance des testicules (32 mg) en injectant une gonadotrophine (gonadotrophine équine : 8 U. I. tous les trois jours durant trois semaines) à des mâles maintenus dans les conditions naturelles d'éclairement. Néanmoins, il ne faudrait pas méconnaître l'interférence de l'allongement de la période alimentaire quotidienne permise par les longs jours car l'illumination, sans changement de la période alimentaire initiale (la mangeoire était présentée seulement 8 h 30 mn), n'entraîne qu'une réponse minime de la gonade : il apparaît ainsi que le rythme des repas caractéristique des jours courts ne s'accorde pas avec les conditions métaboliques des longs jours, du moins en ce qui concerne gonadostimulation ⁽²⁾.

En vue de provoquer le phénomène contraire de régression, deux lots de six mâles furent éclairés, en mai, 8 h 30 mn chaque jour, mais, tandis qu'un groupe recevait la mangeoire uniquement durant l'illumination,

l'autre groupe était toujours approvisionné et pouvait ainsi picorer quelques graines pendant la longue période d'obscurité.

Après quatre semaines, l'involution sexuelle était très accentuée dans les deux cas, mais elle fut notablement accélérée pour les oiseaux alimentés seulement 8 h 30 mn, comme l'établit le prélèvement fait au 17^e jour de l'expérience : le poids testiculaire était, à ce moment, deux fois moindre chez les sujets rationnés (16 mg contre 34 mg).

Il convient de souligner que les mâles des deux lots consommèrent une quantité de graines inférieure à celle des témoins séjournant à la lumière naturelle et présentèrent une diminution de poids surtout accusée pour les mâles ravitaillés 8 h 30 mn. Ainsi, en dépit d'une durée d'éclairement comparable à celle de la période diurne de janvier, le bilan nutritif s'avéra déficitaire, comme si le retour au régime spécifique des jours courts nécessitait une réadaptation physiologique ⁽³⁾.

Il ressort donc que, *tant dans le cas de la régression des glandes génitales provoquée par la réduction des jours que dans le cas de l'activation déclenchée par les jours longs, les réactions testiculaires sont associées à des modifications de la modalité des repas.*

Il est intéressant aussi de noter qu'au cours des mois de mai, juin et juillet, alors que la température du laboratoire oscilla entre 16 et 23°, la quantité de graines mangée par les linottes recevant la lumière du jour déclina progressivement d'un quart environ. Le rapprochement de cette observation et de l'expérience montrant que la réduction d'un quart de la ration journalière amoindrit fortement la réponse testiculaire des linottes soumises, en février, aux injections de gonadotrophine équine suggère l'éventualité d'une relation entre la perturbation métabolique impliquée par la diminution de l'appétit, en été, et le processus de l'involution saisonnière ⁽⁴⁾.

Conclusions. — 1. L'augmentation de la durée du jour, par l'éclairement électrique, provoque, en hiver, la maturité sexuelle de la Linotte mâle.

2. La réponse génitale est minime si la période alimentaire naturelle de janvier est conservée.

3. Le raccourcissement artificiel des jours, en mai, entraîne la régression testiculaire de la Linotte en activité saisonnière.

4. L'involution est plus rapide si les oiseaux sont totalement privés de nourriture durant la période d'obscurité.

5. Les réactions génitales provoquées par les modifications de l'éclairement journalier se révèlent conditionnées par la durée de la période d'alimentation qui, normalement confondue avec la période de lumière et de veille, se trouve allongée ou abrégée avec elle.

6. Les conditions métaboliques nouvelles créées par l'état de veille semblent jouer un rôle important dans le déterminisme de l'activité sexuelle des oiseaux au printemps.

- (¹) J'ai observé le même fait chez le Chardonneret, le Verdier, le Cini, le Merle.
- (²) Ces résultats sont en harmonie avec ceux que j'ai relatés chez le Moineau domestique (*Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3352).
- (³) La régression est relativement lente, à la lumière naturelle, pour les linottes nourries 8 h 30 mn et s'accompagne d'une forte mortalité.
- (⁴) J'ai montré que l'élévation de la température abrège le cycle sexuel artificiel du Moineau domestique (*Bull. Soc. Zool.*, 76, nos 5-6, 1951, p. 335).

(Chaire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Rennes.)

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *La persistance des glandes ventrales céphaliques chez les Criquets solitaires*. Note de M. **DAVID B. CARLISLE** et M^{lle} **PEGGY E. ELLIS**, transmise par M. Louis Fage.

Strich ⁽¹⁾, ⁽²⁾ et Joly ⁽³⁾ ont déjà décrit chez *Locusta* les glandes ventrales céphaliques, qu'on croit, d'habitude, être homologues des glandes prothoraciques des Lépidoptères ⁽⁴⁾. A de rares exceptions près, ces glandes qui sécrètent une hormone de mue, disparaissent dans l'imago des Insectes ptérygotes. Une exception connue est *Leucophæa* ⁽⁵⁾. Dans les Insectes aptérygotes qui continuent à muer pendant la vie adulte, les glandes prothoraciques persistent jusqu'à la mort ⁽⁶⁾. De même, l'organe Y des Crustacés malacostracés (qui est probablement l'homologue de la glande prothoracique) persiste chez les adultes des espèces qui continuent à muer ⁽⁷⁾, tandis que chez *Maja*, qui ne mue plus après la mue de puberté, l'organe Y dégénère après celle-ci ⁽⁸⁾.

Joly et ses collaborateurs ont décrit l'influence sur la mue, des glandes ventrales céphaliques des criquets et leur disparition finale chez l'imago. Ils ont fait ressortir leur ressemblance avec les glandes prothoraciques. Dans une étude actuelle de l'endocrinologie comparée de la mue des criquets et des Crustacés décapodes nous avons constaté cette disparition des glandes ventrales dans l'imago de *Schistocerca gregaria* Forskål et de *Locusta migratoria migratorioides* Reiche et Fairmaire, mais seulement dans la phase grégaire, c'est-à-dire chez les bêtes élevées en foule pendant plusieurs générations ⁽⁹⁾. Chez les individus des deux espèces dans la phase solitaire (les bêtes étant élevées complètement isolées depuis l'éclosion de l'œuf) les glandes, au contraire, persistent toute la vie et, à la dissection, on peut les voir très facilement. D'après notre expérience les glandes disparaissent complètement chez les mâles de la phase grégaire avant que le sperme arrive dans les vésicules séminales, environ 4 ou 5 jours après être muni d'ailes dans *Locusta* [mais voir Strich ⁽¹⁾] et 10-12 jours dans *Schistocerca*. Trois jours après la métamorphose de *Locusta*, des restes des glandes peuvent se voir, mais ils ne donnent aucun signe d'activité sécrétoire. Cela contraste avec ce qui a lieu chez les mâles de la phase solitaire. Des mâles solitaires de *Locusta* gardaient encore, trois semaines après la métamorphose, de grosses glandes actives. Ces individus étaient bien mûrs, ayant du sperme dans les vésicules séminales, et l'un d'eux, ayant copulé, avait fertilisé une femelle. Dans les femelles adultes de la phase grégaire, les glandes ventrales céphaliques disparaissent avant qu'on ne trouve des œufs mûrs dans l'ovaire, quelque 4 ou 5 jours après la métamorphose dans *Locusta* et 11-15 jours dans *Schistocerca*. Nous avons observé des glandes bien actives dans une *Locusta* femelle de la phase solitaire qui avait pondu des œufs fertilisés, et dans des femelles de *Schisto-*

cerca, 6-8 semaines après la métamorphose. Il est à noter que pendant toute la vie nymphale les glandes ventrales céphaliques des criquets de la phase solitaire sont plus grosses et plus lobulées que celles de la phase grégaire.

Ces observations, basées sur plus de 100 imagos et plus de 250 nymphes, sont intéressantes si on les rapporte à la suggestion que la phase solitaire des criquets est une forme plus juvénile que la phase grégaire ⁽¹⁰⁾.

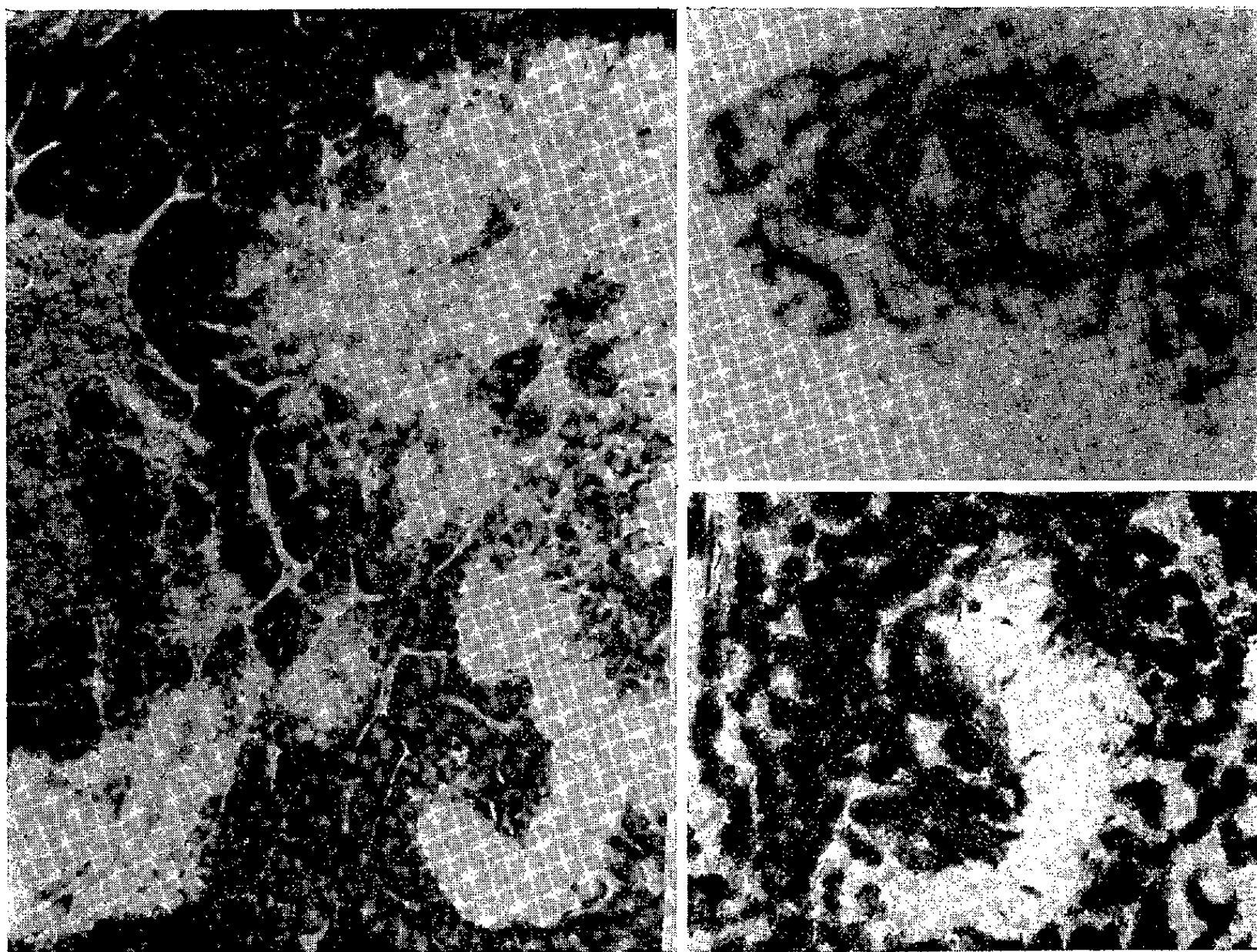
- (1) *Ann. Sc. nat. Zool.*, 16, 1954, p. 399.
- (2) M. C. STRICH-HALBWACHS, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 148, 1954, p. 2087.
- (3) *Année biol.*, 34, 1958, p. 97.
- (4) C. M. WILLIAMS, *Biol. Bull. Woods Hole*, 97, 1949, p. 111; O. PFLUGFELDER, *Biol. Zbl.*, 66, 1949, p. 211; V. B. WIGGLESWORTH, *The physiology of insect metamorphosis*, Cambridge, 1954.
- (5) B. SCHARRER, *Biol. Bull. Woods Hole*, 95, 1948, p. 186.
- (6) M. GABE, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 78, 1953, p. 177.
- (7) M. GABE, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1111.
- (8) D. B. CARLISLE, *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 36, 1957, p. 291.
- (9) B. P. UVAROV, *Bull. ent. Res.*, 12, 1921, p. 135; J. C. FAURES, *Bull. ent. Res.*, 23, 1932, p. 293.
- (10) J. S. KENNEDY, *Biol. Rev.*, 31, 1956, p. 349; F. O. ALBRECHT, *J. Agric. trop. Bot. appl.*, 2, 1955, p. 109.

(Marine Biological Association of the United Kingdom, Plymouth,
et Anti-Locust Research Centre, London.)

HISTOCHIMIE. — *Données histoenzymologiques sur le tissu langerhansien de Anas boschas L.* Note de M^{lle} Lucie Arvy, présentée par M. Maurice Fontaine.

Chez *Anas boschas L.* le tissu A, est riche en zinc histochimiquement décelable; il a des activités adénosine-triphosphatasique, 5'-nucléotidasique, phosphomonoestérasi-queacide, acétylnaphtolestérasi-que, acétyl et butyrylthiocholinestérasi-que. Le tissu B, contient des groupes SH- libres; il a une forte activité phosphomono-estérasi-que alcaline et une faible activité phosphamidasi-que.

Nous savons que le tissu insulaire a des activités phosphomonoesté- rasiques alcaline et acide, phosphamidasi-que, acétylnaphtolestérasi-que, cholinestérasi-ques, diaphorasi-que et glucuronidasique; ces activités ont été notées sur des îlots mixtes, chez des Mammifères (Cheval, Chèvre,



Pancréas d'*Anas boschas L.*

A gauche : coloré par le bleu de toluidine, avec, en noirâtre, le tissu exocrine; en gris foncé (en pointillé, sur le bord gauche) du tissu lymphoïde; en gris, racémeux et suivant la diagonale de droite à gauche et de haut en bas, le tissu endocrinien A; en clair et en forme de J, près du bord inférieur droit, le tissu endocrinien B.

A droite : 1° en haut : activité acétylthiocholinestérasi-que dans un îlot A (incubation courte); 2° en bas : activité butyrylthiocholinestérasi-que dans le pancréas exocrine; absence d'activité, sauf au niveau des vaisseaux, qui apparaissent comme des stries, grises ou noires, le plus souvent parallèles (incubation longue), dans un îlot B.

Mouton, Lapin, Chat, Rat), chez *Discoglossus pictus* Otth., *Lebistes* et *Trutta*. Chez le Rat, l'activité phosphomonoestérasique alcaline est limitée aux cellules A et l'activité phosphamidase aux cellules B.

Le pancréas d'*Anas boschas* a l'avantage d'être pourvu, non plus d'îlots mixtes, mais d'îlots sombres, à cellules A, et d'îlots clairs, à cellules B. Des coupes à la congélation de pancréas fixé par le formol à 10 % neutre et froid, ont été soumises aux divers bains d'incubation classiques. Le comportement des tissus langerhansiens A et B, vis-à-vis du glycérophosphate de sodium différant de celui des Mammifères, j'ai mis en œuvre les techniques d'identification de ces tissus d'après leurs affinités tinctoriales classiques. La recherche de bons contrastes entre les tissus langerhansiens et le pancréas exocrine, facilitant l'évaluation de leurs étendues respectives, m'a permis de voir que le violet cristal, le bleu de toluidine (*fig.*), la fuchsine de Ziehl, donnent satisfaction. Chez *Anas boschas*, les tissus langerhansiens A et B peuvent d'ailleurs être distingués sur les coupes à frais, à la loupe; le tissu A, jaunâtre, est formé de nodules racémeux, associés en vastes plages, à vaisseaux peu apparents; le tissu B est incolore et le plus souvent disposé en rubans de courts cordons de cellules, séparés les uns des autres par de larges vaisseaux qui barrent le ruban d'un bord à l'autre. L'ensemble des observations est résumé dans le tableau ci-joint.

Aspects du pancréas chez Anas boschas L. sur coupes à la congélation.

Réactions.	Exocrine.	Langerhansien	
		A.	B.
O.....	Gris	Jaunâtre	Blanc
Violet cristal.....	Pourpre	Violet	Rose
Fuchsine de Ziehl.....	Orange foncé	»	Orange pâle
Azan de Heidenhain.....	Rouge	Rouge	Jaune orangé
Azan de Gabe.....	Bleu grisâtre	»	Gris bleuâtre
Bleu de toluidine.....	Bleu franc	Jaune verdâtre	Gris rosé
Fuchsine paraldéhyde.....	Violet foncé	Gris rosé	Violet lilacé
Hématoxyline chromique-phloxine....	Bleu foncé	Rouge	Bleu verdâtre
Dominici après oxydation.....	Bleu franc	Rosé	Gris bleu
Schmorl.....	Vert pomme	Jaune verdâtre	Vert
Okamoto-Mager et col.....	Rose grisâtre	Rouge orangé	Incolore
Phosphomonoestérase alcaline.....	Gris	Gris	Noir
Adénosine-triphosphatase.....	Brun clair	Brun foncé	Brun clair
5'-nucléotidase.....	Brun	» »	» »
Phosphomonoestérase acide.....	»	» »	» »
Phosphamidase.....	Gris clair	Gris jaunâtre	Gris foncé
Acétylthiocholinestérase.....	Brun clair	Brun foncé	Blanc
Butyrylthiocholinestérase.....	Brun foncé	» »	»
Acétylnaphtolestérase.....	Rouge foncé	Rouge foncé	»

En somme, l'activité phosphomonoestérasique alcaline correspondant électivement au tissu langerhansien B et la phosphomonoestérase acide,

les cholinestérases et le zinc au tissu langerhansien A; la détection successive de la phosphomonoestérase alcaline et du zinc donne un bon contraste entre les cordons B, noirs, et les plages de tissu A, rouges. L'activité acétylthiocholinestérasique révèle un riche réseau de fibres cholinergiques dans les îlots (*fig.*).

Ces données histoenzymologiques sont à mettre en rapport avec les particularités du comportement du Canard vis-à-vis de la pancréatectomie ⁽¹⁾, de l'alloxane ⁽²⁾ et des sels de cobalt ⁽³⁾; contrairement au Chien, au Lapin et au Rat, le Canard ne devient pas hyperglycémique sous l'action de l'alloxane et ses cellules A sont insensibles aux sels de cobalt.

⁽¹⁾ P. MIALHE, *Acta endocrinologica*, suppl. 36, 1958, p. 9-134.

⁽²⁾ I. A. MIRSKY, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 59, 1945, p. 35 et *Endoc.*, 61, 1957, p. 148-152.

⁽³⁾ E. VAN CAMPENHOUT et G. CORNELIS, *C. R. Assoc. Anat.*, Bordeaux, 1953, p. 2-3.

(Laboratoire de Physiologie du C.N.R.Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Action sur la thyroïde du Rat des irradiations effectuées au moyen de particules de très haute énergie focalisées au niveau de l'hypophyse.* Note (*) de M. PAUL BLANQUET, présentée par M. René Fabre.

L'irradiation de l'hypophyse, au moyen de particules accélérées de haute énergie (α ou deutons) focalisées à son niveau, apporte des modifications du métabolisme thyroïdien analogues à celles observées chez l'animal hypophysectomisé chirurgicalement.

La possibilité d'irradier sélectivement l'hypophyse du Rat, au moyen d'un faisceau de particules de haute énergie ⁽¹⁾, a été démontrée en 1954 par Tobias ⁽²⁾ et ses collaborateurs. Dès cette date, ces auteurs précisaient les techniques de focalisation, et les effets endocriniens obtenus. Environ 130 jours, après l'irradiation, pour des doses de 18 000 à 20 000 rad, l'accroissement de poids corporel en fonction du temps était du même ordre que celui des animaux hypophysectomisés chirurgicalement. De même, le poids des différentes glandes endocrines : surrénales, testicules, thyroïde, etc., était très voisin de celui des glandes correspondantes d'animaux ayant subi l'ablation totale de l'hypophyse. En outre, dès le 50^e jour après l'irradiation, l'examen anatomique mettait en évidence une glande pituitaire très petite, pâle et transparente, dans laquelle les lobes étaient impossibles à différencier. L'examen histologique confirmait cette opinion, montrait une dégénérescence importante du parenchyme et des formations cicatricielles massives. Seul, un petit nombre de cellules étaient encore reconnaissables et localisées dans des régions (de diamètre environ 200 μ), disséminées au hasard dans la glande, mais même ces rares cellules étaient atypiques et non granulaires.

A deux reprises, en 1956 et en 1958, nous avons eu l'occasion d'étudier le métabolisme thyroïdien d'animaux ainsi irradiés. En 1956, les irradiations étaient effectuées au moyen de deutons, de 190 MeV; en 1958, au moyen de particules α de 800 MeV environ ou de deutons de 400 MeV, la dose étant toujours de 18 à 20 000 rad.

Le métabolisme thyroïdien a été apprécié par les méthodes suivantes :

Stockage de l'iode ¹³¹ par la thyroïde (exprimé en pour-cent de la dose administrée), détermination quantitative des acides aminés iodés intra-thyroïdiens (séparation sur résines échangeuses d'anions Dowex I) ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, taux d'iode organique et d'iode minéral du plasma, rapport H/P (rapport de la radioactivité d'un poids donné d'hématies au même poids de plasma) ⁽⁵⁾.

Nos expériences ont porté sur 15 animaux en 1956 et sur 20 animaux en 1958. Pour chacun d'eux, l'irradiation a été effectuée uniformément à l'âge de 28 jours, et le sacrifice, 130 à 150 jours après l'irradiation. Au

moment du sacrifice, les renseignements suivants ont été soigneusement recueillis : poids total de l'animal, poids de la thyroïde, des surrénales, des testicules ou ovaires, de l'hypophyse.

Pour chaque groupe d'animaux, nos résultats ont été comparés à ceux obtenus sur des témoins normaux et sur des rats hypophysectomisés. Ils sont résumés ci-dessous :

1. Du point de vue général, le poids total des animaux, ainsi que les poids des endocrines sont du même ordre de grandeur chez les animaux irradiés et hypophysectomisés. A peine note-t-on une amplitude de variation un peu plus importante entre les valeurs minimales et maximales chez les irradiés. (Poids total : irradiés, 77 à 146 g; hypophysectomisés, 75 à 122 g; contrôles, 285 à 380 g) (Poids de la thyroïde : irradiés, 5,6 à 13,5 mg; hypophysectomisés, 6,5 à 11,2 mg; contrôles, 15,8 à 26,5 mg.)

2. Du point de vue thyroïdien, le stockage de ^{131}I à 48 h (0,4 à 3,1 %) est comparable avec celui des animaux hypophysectomisés (0,3 à 0,9 %), mais les valeurs maximales trouvées sont un peu plus élevées (chez les témoins le stockage est compris entre 7,5 et 12,8 %).

Le taux intrathyroïdien des iodothyronines (exprimé en pour-cent des acides aminés totaux de la glande) (48 h après l'injection de ^{131}I) est très diminué (1 à 3,5 %) par rapport aux témoins (8,5 à 15,1 %), mais n'est cependant pas aussi bas que chez les hypophysectomisés (0,8 à 1,5 %). L'hypophysectomie affecte donc considérablement la synthèse des hormones. Il en est de même pour l'irradiation (à la dose de 20 000 rad) qui possède un effet très marqué sur ce phénomène.

3. L'étude du plasma recoupe les données fournies par l'analyse de la thyroïde. Chez l'animal hypophysectomisé, 48 h après l'injection de ^{131}I , l'iode organique plasmatique correspond à 0,8-3,5 % de la radioactivité. Il circule donc une quantité infime d'hormones. Pour l'irradié, il est compris entre 0,8 et 6 %. L'amplitude de variation est par conséquent légèrement plus étendue, mais la concentration d'hormones circulantes reste toujours très basse. (Iode organique des contrôles : 43 à 85 % de la radioactivité totale.) Enfin, le rapport H/P montre qu'on a affaire à une thyroïde pratiquement inactive dans le cas de l'hypophysectomisé (0,55-0,68), très peu active pour l'irradié (0,43-0,58), normale pour le contrôle (0,10-0,18) (%).

Notons en terminant que nous n'avons pas trouvé de différences significatives entre les deux lots d'animaux (1956-1958), bien que les énergies des particules aient été totalement différentes. En outre, il semble indifférent d'irradier avec des α ou des deutons, seule la dose délivrée à l'hypophyse paraît être déterminante et conditionner l'effet biologique.

En résumé, l'irradiation de l'hypophyse au moyen de particules accélérées focalisées à son niveau conduit à un résultat net. L'étude du métabolisme thyroïdien effectuée fournit des résultats très comparables, en ce qui concerne le stockage de ^{131}I et les quantités d'hormones intrathyroïdiennes

et circulantes, à ceux obtenus chez les animaux hypophysectomisés chirurgicalement. On peut donc parler de « suppression fonctionnelle de l'hypophyse » par radiation et c'est assurément là une des applications biologiques intéressantes des accélérateurs de particules.

(*) Séance du 14 septembre 1959.

(1) Cyclotron dit de « 184 inches » de l'Université de Californie, Berkeley, U. S. A.

(2) C. A. TOBIAS, D. C. VAN DYKE, M. E. SIMPSON, H. O. ANGER, R. L. HUFF et A. A. KONEFF, *Amer. J. Roent. Rad. Therapy Nucl. Med.*, 72, 1954, p. 1.

(3) P. BLANQUET, G. MEYNIEL, J. MOUNIER et C. A. TOBIAS, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 419.

(4) G. MEYNIEL, P. BLANQUET, J. MOUNIER et M. ESTIBOTTE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 369.

(5) F. JOLIOT, R. COURRIER, A. HOREAU et P. SUE, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 769.

(6) R. COURRIER, *C. I. B. A. Foundation Colloquia on Endocrinology*, Churchill, Londres, 10, 1957, p. 21.

(Laboratoire de Physique, Faculté de Médecine, Bordeaux.)

La séance est levée à 15 h 25 m.

R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 SEPTEMBRE 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** dépose sur le Bureau de l'Académie un Ouvrage intitulé : 1958. *Perspectives X*, qui contient un article de M. **GASTON JULIA** sur **GEORGES HUMBERT** et **CAMILLE JORDAN**.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° **JEAN TORLAIS**. *L'Académie de La Rochelle et la diffusion des Sciences au XVIII^e siècle.*

2° Ville de Paris. Commission des travaux historiques. *Notes biographiques sur les Membres des Assemblées municipales parisiennes et des Conseils généraux de la Seine de 1800 à nos jours*. Première partie : 1800-1871.

3° Academia Republicii populare Romîne. *Omagiu lui Traian Săvulescu cu prilejul împlinirii a 70 de ani.*

4° Id. *Tratat de patologie vegetală* de **TRAIAN SĂVULESCU** și **OLGA SĂVULESCU**. Vol. I.

5° Id. **C. I. PARHON**. *Opere alese*. Vol. III. *Endocrinologie generală, glanda tiroidă, glandele paratiroide, și timus.*

6° Id. **MIHAIL STAMATIU**. *Problema dimensionării stîlpilor la minele de sara din R. P. R.*

7° Id. Institutul de neurologie « I. P. Pavlov ». *Culegere de studii și monografii de neurologie*. Vol. I.

8° Id. Comisia de Automatizări. Institutul de matematici. **GR. C. MOISIL**. *Scheme cu comandă directă cu contacte și rele.*

9° Id. Monografii de fizică. **V. IOAN URSU**. *Efecte magnetomecanice la oxigen.*

10° Id. Biblioteca de geologie și paleontologie. IV. **V. MUTIHAC**. *Studii geologice în partea mediană a zonei Reșita-Moldova Nouă (Banat).*

11^o Id. Biblioteca matematică. III. ROMULUS CRISTESCU. *Spații liniare ordonate*. — IV. G. MARINESCU. *Spații vectoriale topologice și pseudo-topologice*.

12^o Id. Biblioteca medicală. XII. *Mica circulație*, de L. KLEINERMAN și C. VELICAN. — XIII. EDUARD CRIGHEL. *Cercetări asupra reactivității corticale*. — XIV. *Morfopatologia aparatului cardio-vascular*, sub redacția EMIL C. CRĂCIUN.

13^o Id. Biblioteca Științelor tehnice. III. *Automatica și telemecanica sistemelor energetice*, de C. I. PENESCU. Vol. I.

14^o Excerpta Medica Foundation (Amsterdam). *Cancer current literature index*. Vol. I, n^o 1.

NOTICES BIOGRAPHIQUES

M. **LUCIEN PLANTEFOL** dépose sur le Bureau de l'Académie une *Notice* sur la vie et l'œuvre de son prédécesseur, **AUGUSTE CHEVALIER**, qui sera imprimée dans le Recueil des *Notices et Discours*.

DÉLÉGATIONS.

M. **LÉON BINET** est désigné pour représenter l'Académie

— à la Cérémonie organisée le 8 octobre 1959 à Paris à l'occasion de l'attribution à la Maison Municipale de Santé du nom d'**HÔPITAL FERNAND-WIDAL**;

— à la présentation des nouvelles réalisations hospitalières et de protection maternelle et infantile de l'**ADMINISTRATION GÉNÉRALE DE L'ASSISTANCE PUBLIQUE**, à Paris, du 5 au 8 octobre 1959.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Amplitude des oscillations entretenues dans les cheminées d'équilibre à étranglement de section inférieure à la section limite de Thoma.*
Note (*) de MM. LÉOPOLD ESCANDE, JEAN CLARIA et CHRISTIAN LONGERINAS.

Dans des travaux antérieurs l'un de nous a montré que lorsqu'une usine marche à puissance constante sur un réseau séparé, il s'établit un régime d'oscillations entretenues ⁽¹⁾.

En supposant les oscillations sinusoïdales, ce qui n'est que relativement approché, nous avons montré par un raisonnement basé principalement sur des considérations énergétiques, que les variations de la vitesse $v = V/V_0$ pouvaient être exprimées par une relation de la forme

$$v = v_M \sin \omega t,$$

avec

$$v_M = 1,18 \frac{r_1}{r_0} = 1,18 \frac{1}{r_0} \frac{1 - 2p_0/h_0}{h_0 - 2p_0},$$

la période T' étant donnée par

$$T' = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{\sqrt{h_0^2 - 1}}{h_0 - 2p_0},$$

toutes les quantités étant des grandeurs relatives.

L'examen de divers exemples, étudiés directement par la méthode graphique, nous avait conduit à considérer que l'expression empirique

$$(A) \quad x_M = 1,18 \frac{r_1}{r_0} = x'_M$$

fournissait l'amplitude x_M des oscillations, avec une approximation suffisante, l'erreur commise demeurant inférieure à 15 % et restant toujours dans le sens de la sécurité.

En fait, en se basant strictement sur l'hypothèse des oscillations sinusoïdales, on a

$$v = \frac{1}{2\pi} \frac{dx}{dt'} = v_M \sin \omega t',$$

d'où

$$x = -x_M \cos \omega t',$$

avec

$$x_M = \frac{2\pi}{\omega} v_M = v_M T' = x'_M$$

ou

$$(B) \quad x_M = \frac{1,18}{r_0} \frac{[1 - 2p_0 h_0] \sqrt{h_0^2 - 1}}{[h_0 - 2p_0]^2} = x_M''.$$

Nous avons comparé les valeurs de x_M' et x_M'' données par les formules (A) et (B) à l'amplitude x_{1M} de la descente et à l'amplitude x_{2M} de la montée fournies par la méthode graphique pour les oscillations entretenues : ces deux dernières valeurs ne sont pas rigoureusement égales du fait que les oscillations ne sont pas exactement sinusoïdales.

Comme on le voit sur le tableau ci-dessous, les valeurs de x_M'' données par la formule coïncident pratiquement avec ceux de la construction graphique, l'écart maximum étant inférieur à 1,9 % vis-à-vis de x_{1M} , à 5,2 % vis-à-vis de x_{2M} et à 3,4 % vis-à-vis de la moyenne $0,5(x_{1M} + x_{2M})$.

Les faibles écarts entre x_M' et x_M'' s'expliquent par le fait que T' est toujours voisin de l'unité : la période des oscillations dues à l'action du régulateur diffère peu de la période propre du système canal d'amenée-chambre d'équilibre.

h_0	p_0	r_0	Résultats construction graphique			
			$ x_{1M} $	x_{2M}	x_M''	x_M'
2,5	0	1,6	0,265	0,263	0,27	0,295
		0,8	0,53	0,526	0,54	0,59
		0,707	0,60	0,595	0,612	0,667
		0,4	1,06	1,052	1,08	1,18
3,9	0	1,026	0,280	0,2805	0,285	0,295
		0,707	0,406	0,407	0,413	0,428
		0,513	0,56	0,561	0,57	0,59
		0,2565	1,12	1,122	1,14	1,18
7,8	0	0,707	0,214	0,212	0,2125	0,214
		0,2564	0,59	0,585	0,586	0,59
15,6	0	0,707	0,1072	0,1072	0,1072	0,1072
		0,1282	0,59	0,59	0,59	0,59
2,258	0,1817	0,3796	0,2943	0,2767	0,315	0,2943
2,5	0,15	0,76	0,18	0,174	0,183	0,176
3,9	0,0946	0,74	0,1134	0,1106	0,1142	0,1125
		0,339	0,2484	0,2406	0,25	0,246
7,8	0,02305	0,1628	0,59	0,584	0,59	0,59
		0,0814	1,18	1,139	1,18	1,18
15,6	0,0473	0,72	0,0563	0,0563	0,0562	0,056
		0,068	0,59	0,567	0,592	0,59
	0,02365	0,0336	0,59	0,584	0,59	0,59

(*) Séance du 21 septembre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 299 et 405.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la représentation asymptotique de la fonction spectrale des opérateurs elliptiques du second ordre.* Note (*) de M. FLORENT BUREAU, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. Désignons par $x = (x^1, \dots, x^p)$ un point d'un espace riemannien R_p à p dimensions ayant une métrique symétrique définie positive

$$(1) \quad ds^2 = a_{ij}(x) dx^i dx^j, \quad a_{ij} = a_{ji}.$$

A cette métrique, associons l'opérateur elliptique autoadjoint du second ordre

$$(2) \quad L_x = a^{ij}(x) \frac{\partial^2}{\partial x^i \partial x^j} + b^i(x) \frac{\partial}{\partial x^i} + c(x),$$

où a^{ij} est le tenseur symétrique contravariant de a_{ij} , $b^i(x)$ et $c(x)$ sont des fonctions de x .

Soit D un domaine borné de R_p dont la frontière \bar{D} est assez régulière (par exemple, continue par morceaux, l'angle formé par deux normales voisines de \bar{D} vérifiant une condition de Hölder). Si les coefficients de L_x vérifient certaines conditions de régularité (pour abréger, nous les supposons analytiques), le problème

$$(3) \quad L_x u + \lambda u = 0, \quad u(x) = 0 \quad \text{si } x \in \bar{D},$$

λ étant un paramètre, possède une suite de valeurs propres positives λ_k ($k = 1, 2, \dots$) n'ayant à distance finie aucun point d'accumulation; soient u_k ($k = 1, 2, \dots$) les fonctions propres normées correspondantes. Nous définirons la fonction spectrale $\theta(x, y; \lambda)$ de L_x en posant

$$(4) \quad \theta(x, y; \lambda) = \begin{cases} \sum_{\lambda_n < \lambda} u_n(x) u_n(y) & \text{si } \lambda \geq \lambda_1, \\ 0 & \text{si } 0 \leq \lambda < \lambda_1. \end{cases}$$

Dans le cas où $L_x \equiv \Delta$ ou $\Delta + c(x)$, Δ laplacien, la représentation asymptotique de $\theta(x, y; \lambda)$ a été liée par B. M. Levitan ⁽¹⁾ au problème de Cauchy

$$(5) \quad \varphi_u = L_x \varphi, \quad \varphi(x; 0) = f(x), \quad \varphi_t(x; 0) = 0,$$

$f(x)$, fonction régulière. Nous nous proposons d'indiquer comment, en

utilisant une méthode plus simple, on peut étendre les résultats déjà obtenus au cas général où L_x est donné par (2).

2. La solution $\varphi_f(x; t)$ du problème (5) où L_x est donné par (2) a été obtenue par M. J. Hadamard sous une forme faisant intervenir des parties finies d'intégrales divergentes. Pour notre objet, il convient d'écrire cette solution d'une autre manière. A cet effet, soit $r^2(x; y) = r_{x,y}^2$ le carré de la distance géodésique de x à y dans la métrique (1); posons

$$\Gamma = t^2 - r_{x,y}^2, \quad A(x) = \sqrt{\|a_{ij}(x)\|}.$$

On trouve par exemple si $p = 2k + 3$, $k \geq 0$ entier,

$$(6) \quad B_p^{-1} \varphi_f(x; t) = \int_{r_{xy} \leq t} \frac{\partial \mathbf{V}(x, y; t)}{\partial t} f(y) A(y) dy \\ + \sum_{s=0}^k \frac{(-1)^s}{2^{2s+1} s!} \frac{\partial^{2s+2}}{\partial t^{2s+2}} \int_{r_{xy} \leq t} \Gamma^s \omega_{k-s}(x, y) \frac{f(y) A(y)}{r_{xy}^{2s+1}} dy$$

et une formule analogue si p est pair; B_p est une constante non nulle; les ω_k et \mathbf{V} sont déterminés en fonction des coefficients de L_x seulement.

La solution du problème (5) peut encore s'écrire

$$(7) \quad \varphi_f(x; t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n(x) \cos \sqrt{\lambda_n} t, \quad c_n = \int_0 u_n(y) f(y) dy.$$

3. Soit

$$g(t) = \begin{cases} (1-t^2)^{2p+\frac{5}{2}} & \text{si } |t| \leq 1, \\ 0 & \text{si } |t| > 1. \end{cases}$$

La transformée de Fourier en cosinus $G_\varepsilon(\alpha)$ de $g_\varepsilon(t) \equiv g(t/\varepsilon)$ est

$$G_\varepsilon(\alpha) = \pi^{-\frac{1}{2}} 2^{2p+3} \Gamma\left(2p + \frac{7}{2}\right) \varepsilon V_{2p+3}(\varepsilon \alpha), \quad V(t) \equiv t^{-q} J_q(t),$$

où $J_q(t)$ est la fonction de Bessel d'indice $q > -1$.

Multiplions les deux membres de (7) par $g_\varepsilon(t)$, intégrons de 0 à ε et tenons compte des formules analogues à (6); on trouve ($\mu = \sqrt{\lambda}$),

$$(8) \quad \varepsilon^{p-1} \int_0^\infty G_\varepsilon(\mu) d_\mu \theta(x, x; \mu) = A(x) C_{p-1} + O(\varepsilon^2),$$

où C_{p-1} est une constante non nulle. Cette relation est une identité en ε valable si $0 < \varepsilon \leq t_0 = d(x; \dot{D})$.

4. Pour obtenir une représentation asymptotique de $\theta(x, x; \lambda)$ à partir de (8), nous utiliserons le théorème taubérien suivant :

Si $p > 0$, $0 < q < p + (1/2)$ et si $\theta(t)$ est une fonction définie dans $0 \leq t < \infty$ et telle que : (i) $\theta(t)$ est positive, nulle au voisinage de $t = 0$; (ii) $\theta(t)$ est

croissante; (iii) $\theta(t) \leq Mt^q$ pour tout $t > 0$, M indépendant de t , la relation

$$(9) \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon^q \int_0^\infty V_p(\varepsilon t) d_t \theta(t) = l_q \int_0^\infty t^{q-1} V_p(t) dt$$

implique $\theta(t) \sim lt^q$ si $t \rightarrow \infty$.

Ce théorème a été démontré par M. T. Cheng lorsque $d_t \theta(t) = f(t) dt$.

5. En appliquant ce théorème à (8), on trouve

$$(10) \quad \theta(x, x; \lambda) \sim \frac{\Lambda(x)}{\pi^{\frac{p}{2}} 2^p \Gamma\left(\frac{p}{2} + 1\right)} \lambda^{\frac{p}{2}},$$

ce qui montre que la représentation asymptotique de $\theta(x, x; \lambda)$ est la même que celle qui correspond à l'opérateur à coefficients constants $a^{ij}(x) (\partial^2 / \partial x^i \partial x^j)$ les $a^{ij}(x)$ étant les valeurs prises en x par les a^{ij} .

On peut aussi obtenir la représentation asymptotique des dérivées de $\theta(x, y; \lambda)$ par rapport à x et y .

La même méthode s'applique à d'autres cas pourvu qu'on puisse résoudre le problème de Cauchy correspondant sous une forme analogue à (6). En particulier, la représentation asymptotique de la fonction spectrale correspondant au problème ($p = 2$)

$$\Delta u + \lambda u = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial n} = h(x)u + f(x) \quad \text{si } x \in \bar{D}$$

$\left[\frac{\partial}{\partial n} \text{ est la dérivée normale, } h(x) \geq 0, \int_{\bar{D}} h(x) ds > 0 \right]$ est encore donnée par la formule (10) où $\Lambda(x) \equiv 1$ et $p = 2$.

(*) Séance du 7 septembre 1959.

(1) *Recueil Mathématique (Math. Sbornik)*, Moscou, 35, 1954, p. 267-316.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un principe de maximum pour la fréquence fondamentale d'une membrane.* Note (*) de M. **JOSEPH HERSCH**, présentée par M. Paul Montel.

Ce principe repose sur la généralisation d'une méthode simple de Payne-Weinberger ⁽¹⁾. Plusieurs applications sont indiquées : on obtient facilement des bornes inférieures d'une précision remarquable. Pour d'autres problèmes (rigidité à la torsion, capacité électrostatique), un raisonnement du même type conduit à un principe équivalent à celui de Thomson.

1. Considérons une membrane vibrante couvrant un domaine G du plan, et élastiquement liée le long de son contour Γ ; la fonction propre fondamentale $u(x, y)$ satisfait à $\Delta u + \lambda_1 u = 0$ et $u > 0$ dans G , $\frac{\partial u}{\partial n} + k(s)u = 0$ sur Γ (s , longueur de l'arc; \vec{n} , normale extérieure); $D(u) + \oint_{\Gamma} k(s)u^2(s) ds = \lambda_1 \iint_G u^2 dx dy$, où $D(u)$ désigne l'intégrale de Dirichlet $\iint_G (u_x^2 + u_y^2) dx dy$.

Choisissons dans G deux fonctions *positives* :

$f(x, y)$ continue en x et deux fois dérivable par rapport à x ;

$g(x, y)$ continue en y et deux fois dérivable par rapport à y , satisfaisant sur Γ à la condition

$$(1) \quad -\frac{f_x}{f} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{g_y}{g} \frac{\partial y}{\partial n} \leq k(s).$$

On a alors

$$(2) \quad \lambda_1 \geq \min_{(x,y) \in G} \left(-\frac{f_{xx}}{f} - \frac{g_{yy}}{g} \right).$$

Liberté essentielle (en vue des applications) : f peut être discontinue en y , et g peut être discontinue en x .

Démonstration. — M'inspirant de Payne et Weinberger ⁽¹⁾, je construis des problèmes auxiliaires à une dimension.

Comme $f \neq 0$ dans G , on a

$$u_x^2 + \frac{f_{xx}}{f} u^2 = f^2 \left(\frac{u}{f} \right)_x^2 + \left(\frac{f_x}{f} u^2 \right)_x \geq \left(\frac{f_x}{f} u^2 \right)_x;$$

il s'ensuit

$$\begin{aligned} D(u) + \oint_{\Gamma} k(s)u^2(s) ds &\geq D(u) + \oint_{\Gamma} \left(-\frac{f_x}{f} \frac{\partial x}{\partial n} - \frac{g_y}{g} \frac{\partial y}{\partial n} \right) u^2 ds \\ &\geq \iint_G \left(-\frac{f_{xx}}{f} - \frac{g_{yy}}{g} \right) u^2 dx dy, \end{aligned}$$

d'où l'inégalité (2).

Si l'on a choisi $f(x, y) = \Phi(y)u(x, y)$ et $g(x, y) = \Psi(x)u(x, y)$, le membre de droite dans (2) devient $-\Delta u/u = \lambda_1$; on a donc l'égalité;

d'où le principe de maximum

$$(3) \quad \lambda_1 = \max_{\text{Choix de } f \text{ et } g} \min_{(x, y) \in G} \left(-\frac{f_{xx}}{f} - \frac{g_{yy}}{g} \right).$$

2. *Remarques.* — *a.* Aux points du contour où la membrane est *fixée*; ($k = \infty$), on choisira avec avantage $f = g = 0$.

b. Si l'on prend $f(x, y) = g(x, y)$ (donc fonction continue de x et de y), la condition (1) devient $(\partial f / \partial n) + k(s)f \geq 0$, et l'inégalité (2) donne $\lambda_1 \geq \min_G (-\Delta f / f)$. Démonstration directe :

$$\begin{aligned} \iint u(\Delta f + \lambda_1 f) dx dy &= \iint (u \Delta f - f \Delta u) dx dy \\ &= \oint \left(u \frac{\partial f}{\partial n} - f \frac{\partial u}{\partial n} \right) ds = \oint u \left(\frac{\partial f}{\partial n} + k(s)f \right) ds \geq 0. \end{aligned}$$

Cette propriété m'a été communiquée oralement, pour une membrane à contour fixé, par G. Pólya.

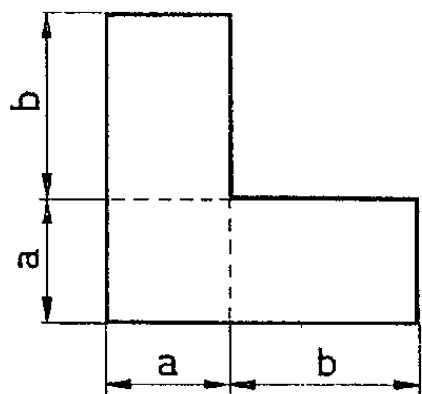


Fig. 1

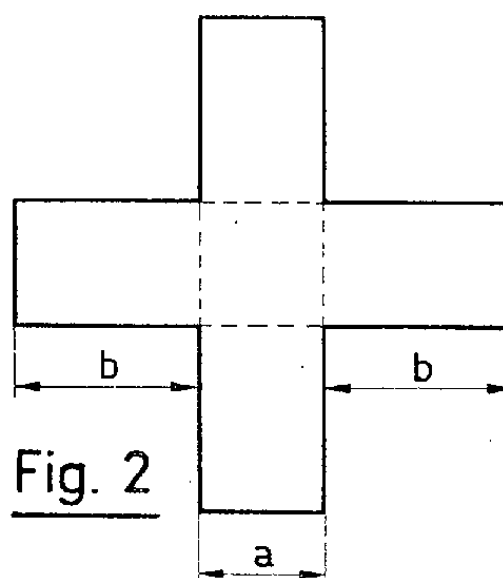


Fig. 2

c. Si l'on choisit comme fonctions auxiliaires $f(x, y_0)$ et $g(x_0, y)$ des sinusôides, tous les problèmes auxiliaires à une dimension sont ceux des cordes vibrantes homogènes : on retrouve alors la borne inférieure de Payne-Weinberger (ou une borne meilleure, selon les cas). La généralisation proposée de leur méthode peut être interprétée comme la comparaison du problème donné avec celui des cordes vibrantes *inhomogènes*, dont la masse spécifique peut être par endroits négative.

d. La méthode proposée s'applique également à plus de deux dimensions.

3. *Applications.* — Pour des domaines du type des figures 1 et 2 (par exemple ici : membranes à contour fixé), choisissons simplement f_{xx}/f et g_{yy}/g *constants par morceaux* : $f(x, y_0)$ est alors composé d'un ou plusieurs arcs de sinusôide, d'exponentielle ou de fonction hyperbolique, à tangente commune aux points de raccord. Les « constantes » f_{xx}/f et g_{yy}/g sont ensuite optimisées, en sorte que la borne inférieure obtenue soit la plus grande possible.

Bornes inférieures obtenues pour $\lambda_1 (a^2/\pi^2)$:

Méthode...	proposée ici		Découpage ⁽²⁾ .	Payne-Weinberger ⁽¹⁾ .	Symétrisation de Steiner.
	$b = a.$	$b = \infty.$	$b = \infty.$	$b = \infty.$	$b = \infty.$
Fig. 1. . .	0,9081	0,8686	0,7285	0,625	0,5
Fig. 2. . .	0,6088	0,5984	0,5	0,25	0,125

4. *Relations avec le principe de Thomson.* — On vérifie sans peine que, pour les problèmes de la rigidité à la torsion et de la capacité électrostatique, un raisonnement du type de celui qui précède conduit à un principe extrémal équivalent à celui de Thomson ⁽³⁾. On a ainsi obtenu, en développant la méthode de Payne-Weinberger ⁽¹⁾, une interprétation du principe de Thomson différente de celle d'une Note précédente ⁽²⁾. Les deux points de vue sont cependant apparentés : d'une part, on élargissait la classe des fonctions admises à concurrence ⁽⁴⁾; d'autre part, on construit ici des problèmes auxiliaires (à une dimension).

Remarque finale. — Au moment de la correction des épreuves, on me signale l'existence d'un « Report » non publié de *M. H. Protter* (1958), qui, malgré une formulation différente, doit déjà exprimer essentiellement le même principe. — Le cas particulier du § 2 *b* a été appelé *inégalité de Barta*.

(*) Séance du 21 septembre 1959.

(1) L. E. PAYNE et H. F. WEINBERGER, *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 5, 1957, p. 171-182.

(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2060.

(3) G. PÓLYA et G. SZEGÖ, *Isoperimetric Inequalities in Mathematical Physics*, Princeton University Press, 1951.

(4) Cette idée générale, déjà ancienne, joue un rôle essentiel dans divers travaux de A. Weinstein et N. Aronszajn et de leurs collaborateurs.

(Institut Battelle, Genève, et École Polytechnique Fédérale, Zurich.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Quelques théorèmes ergodiques ponctuels.*

Note de M. **ANDRÉ RÉGNIER**, transmise par M. Georges Darmon.

\mathbb{R}^+ sera l'ensemble des nombres réels ≥ 0 , \mathcal{L} la σ -algèbre des ensembles mesurables de Lebesgue, $E \ni x$ un ensemble quelconque. On considère une famille de transformations ponctuelles $T_s x$ ($s \in \mathbb{R}^+$) de E dans E , et une σ -algèbre \mathcal{A} de parties de E . \mathcal{A} sera dite invariante par T_s lorsque $X \in \mathcal{A} \Rightarrow T_s^{-1} X \in \mathcal{A}$ pour chaque s . \mathcal{A} sera dite intégrable pour T_s lorsque : 1° elle est invariante; 2° $x \in E$ et $x \in \mathcal{A} \Rightarrow (T_s x | X)$ est \mathcal{L} -mesurable ⁽¹⁾; 3° $X \in \mathcal{A}$ et $0 \leq t < t' \Rightarrow \int_t^{t'} (T_s x | X)$ est \mathcal{A} -mesurable.

LEMME 1. — Soit $x \in E$, $s \in \mathbb{R}^+$ et $f(x, s)$ fonction numérique bornée telle que $f(x, s)$ est \mathcal{A} -mesurable pour chaque s et intégrable au sens de Riemann pour chaque x . Alors $\int_0^1 f(x, s) ds$ est \mathcal{A} -mesurable et, si μ est une mesure positive totalement finie sur \mathcal{A} , $\int f(x, s) \mu(dx)$ est intégrable au sens de Riemann et l'on a

$$\int_0^1 ds \int f(x, s) \mu(dx) = \int \mu(dx) \int_0^1 f(x, s) ds.$$

Hypothèse A : Pour chaque $X \in \mathcal{A}$ $(T_s x | X)$ est $\mathcal{A} \times \mathcal{L}$ -mesurable.

Hypothèse B : \mathcal{A} est invariante et possède un système $\{Y\}$ de générateurs tel que pour chaque x et chaque Y l'ensemble des discontinuités de $(T_s x | Y)$ est de mesure de Lebesgue nulle.

Hypothèse C : E est topologique; pour chaque x , $T_s x$ est continue en s ; \mathcal{A} est constituée de boréliens, engendrée par les ouverts qu'elle contient et invariante.

THÉORÈME 1. — Une quelconque des hypothèses A, B ou C entraîne que \mathcal{A} est intégrable pour T_s .

THÉORÈME 2. — Si T_s est un semi-groupe de transformations ponctuelles de E , \mathcal{A} une σ -algèbre intégrable de T_s et $X \in \mathcal{A}$, alors l'ensemble des x pour lesquels $(1/r) \int_0^r (T_s x | X) ds$ ne converge pas pour $r \rightarrow \infty$ est réunion dénombrable d'ensembles de la forme

$$\left\{ x : \inf_b \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t (T_s x | U_b) ds \geq \alpha > 0 \right\}; \quad \mathcal{A} \ni U_b \downarrow \emptyset.$$

LEMME 2. — Soit μ_x un ensemble dirigé de mesures sur une σ -algèbre d'ensembles \mathcal{A} . Si $\lim_{\alpha} \mu_x(X) = \nu(X)$ définit une fonction de première classe de Baire dans l'algèbre normée des types d'ensembles de \mathcal{A} modulo une

mesure μ , alors on a

$$\mathcal{A} \ni X_i \downarrow \emptyset \Rightarrow \lim_i \lim_{\mathcal{A}} \mu_{\mathcal{A}}(X) = 0,$$

THÉORÈME 3. — Si T_s est un semi-groupe de transformations ponctuelles de E , \mathcal{A} une σ -algèbre vérifiant une des hypothèses A, B, C et μ une mesure positive totalement finie sur \mathcal{A} , les propositions suivantes sont équivalentes :

1° pour chaque $X \in \mathcal{A}$, $(1/r) \int_0^r (T_s x | X) ds$ converge μ -presque partout pour $r \rightarrow \infty$; 2° $\mathcal{A} \ni X \downarrow \emptyset \Rightarrow \lim_r (1/r) \int_0^r \mu(T_s^{-1} x) ds \downarrow \emptyset$; 3° il existe une suite $r_i \rightarrow \infty$ telle que les mesures $(1/r_i) \int_0^{r_i} \mu(T_s^{-1} x) ds$ sont également continues; 4° il existe une suite $r_i \rightarrow \infty$ et une mesure ν sur \mathcal{A} telles que $\lim_{r_i} (1/r_i) \int_0^{r_i} \mu(T_s^{-1} x) ds$ est une fonction de première classe de Baire dans l'algèbre normée des types d'ensembles de \mathcal{A} modulo ν .

Nous appellerons algèbre densitaire une σ -algèbre de parties de \mathbb{R}^+ invariante pour les translations et pour chaque ensemble Y de laquelle $(1/t) \int_0^t (s | Y) ds$ converge.

THÉORÈME 4. — Pour $t, s \in \mathbb{R}^+$; soit une famille $T_{s,t}$ de transformations d'un ensemble E dans lui-même telle que : 1° chaque $T_{s,t}$ est inversible; 2° $T_{s',t+s} T_{s,t} = T_{s+s',t}$; soit \mathcal{A} une σ -algèbre de E et \mathcal{O} une algèbre densitaire de \mathbb{R}^+ telle que $\mathcal{A} \times \mathcal{O}$ soit intégrable pour la famille de transformations $T_s(x, t) = (T_{s,t} x, s + t)$ de $E \times \mathbb{R}^+$; soit, enfin, sur \mathcal{A} une mesure positive totalement finie invariante pour toutes les $T_{s,t}$. Alors, pour chaque $X \in \mathcal{A}$ et chaque $t \in \mathbb{R}^+$, $(1/r) \int_0^r (T_{s,t} x | X) ds$ converge μ -presque partout pour $r \rightarrow \infty$.

THÉORÈME 5. — Soit E topologique; $t, s \in \mathbb{R}^+$ et une famille $T_{s,t}$ de transformations de E telle que : 1° chaque $T_{s,t}$ est inversible; 2° $T_{s',t+s} T_{s,t} = T_{s+s',t}$; 3° $T_{s,t} x$ est continue en s pour chaque (t, x) et en (t, x) pour chaque s ; 4° il existe un $l > 0$ tel que $T_{s,l+l} = T_{s,t}$; 5° il existe une mesure positive totalement finie définie sur tous les boréliens de E et invariante pour toutes les $T_{s,t}$. Alors, pour chaque X borélien et chaque t , $(1/r) \int_0^r (T_{s,t} x | X)$ converge μ -presque partout pour $r \rightarrow \infty$.

(1) $(x | X)$ désigne la fonction caractéristique de l'ensemble X .

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les arcs ascendants à pente partout nulle et des problèmes qui s'y rattachent.* Note (*) de MM. **A. S. BESICOVITCH** et **I. J. SCHOENBERG**, transmise par M. George Pólya.

Soit

$$(1) \quad A: \quad x=f(t), \quad y=g(t) \quad (0 \leq t \leq 1),$$

un arc continu du plan E_2 . Supposons que la dérivée de $g(t)$ par rapport à $f(t)$ soit partout nulle. D'après Lebesgue ⁽¹⁾ ceci signifie que

$$(2) \quad \lim_{h \rightarrow 0} \frac{g(t+h) - g(t)}{f(t+h) - f(t)} = 0 \quad (0 \leq t \leq 1),$$

où le passage à la limite se fait en ignorant les valeurs de h qui annulent les deux accroissements Δf et Δg ; on admet, par définition, la validité de (2) à l'intérieur d'un intervalle de constance des fonctions $f(t)$, $g(t)$. Si l'on suppose aussi que $f(t)$ est à variation bornée, Lebesgue a démontré que la fonction $g(t)$ doit être constante. R. Caccioppoli ⁽²⁾ et J. Petrovsky ⁽³⁾ ont montré qu'on peut omettre cette dernière hypothèse. Il suffit donc que la pente soit partout nulle pour conclure que $g(t)$ est constante.

Soient E un espace de Banach réel et

$$(3) \quad J: \quad x=f(t) \quad (0 \leq t \leq 1),$$

un arc de Jordan dans E ; $y=g(t)$ est encore une fonction continue réelle. Les équations (1) donnent, sous forme paramétrique, un arc dans un espace E^* ayant une dimension réelle de plus. Nous dirons que la pente de A par rapport à l'espace de base E est partout nulle si

$$(4) \quad \lim_{h \rightarrow 0} \frac{g(t+h) - g(t)}{\|f(t+h) - f(t)\|} = 0 \quad (0 \leq t \leq 1).$$

Soit $E = H$, l'espace réel de Hilbert, alors que l'arc (3) est l'hélice la plus simple de H , définie par une fonction $f(t)$ satisfaisant l'identité $\|f(t+h) - f(t)\| = \sqrt{|h|}$ ⁽⁴⁾. En choisissant $g(t) = t$, qui n'est pas constante, on constate aussitôt que (4) est partout valable. Comme on le voit, l'évanouissement de la pente entraîne la constance de $g(t)$ si $E = E_1$, mais ne l'entraîne plus si $E = H$. Quelle est la réponse dans les cas intermédiaires des espaces euclidiens $E = E_n (n \geq 2)$?

Nous démontrons, par la construction d'un exemple, le théorème suivant : *Il y a dans le plan de la variable complexe x un arc J de Jordan, d'extrémités $x=0$ et $x=1$, jouissant des propriétés suivantes : Soient φ, φ' deux points distincts de J , désignons par $J(\varphi, \varphi')$ l'arc partiel d'extrémités φ, φ' , et par $m_2 J(\varphi, \varphi')$ la mesure superficielle de Lebesgue de l'arc $J(\varphi, \varphi')$. A tout $\varepsilon > 0$ on peut faire correspondre une constante C_ε telle que*

$$(5) \quad 0 < m_2 J(\varphi, \varphi') < C_\varepsilon |\varphi - \varphi'|^{2-\varepsilon} \quad (\varphi, \varphi' \in J, \varphi \neq \varphi').$$

Prenons $E = E_2$ et construisons, dans l'espace E_3 , l'arc A obtenu en considérant, au-dessus de $\nu \in J$, le point d'ordonnée $y = G(\nu) = m_2 J(0, \nu)$. De la deuxième des inégalités (5), on déduit aussitôt que

$$\frac{|G(\nu) - G(\nu')|}{|\nu - \nu'|} = \frac{m_2 J(\nu, \nu')}{|\nu - \nu'|} < C_\varepsilon |\nu - \nu'|^{1-\varepsilon}.$$

Si $\varepsilon < 1$ on déduit que l'arc A , qui est ascendant, a sa pente partout nulle. Ceci signifie que la réponse à notre question est négative même pour le cas du plan $E = E_2$.

Des problèmes qui se rattachent à cette question, signalons ici seulement celui-ci. Soit B un arc continu du plan défini par l'équation $x = f(t)$, $0 \leq t \leq 1$, et soit $0 = t_0 < t_1 < \dots < t_n = 1$ une subdivision de l'intervalle $[0, 1]$. La longueur inférieure quadratique de l'arc B est définie par

$$\underline{L}^{(2)} B = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n |f(t_i) - f(t_{i-1})|^2,$$

où la limite inférieure est prise pour $\max_i |t_i - t_{i-1}| \rightarrow 0$. On sait (*) que $\underline{L}^{(2)} B = 0$ si $m_2 B = 0$. Nous montrons que cette hypothèse supplémentaire est superflue et que

$$(6) \quad \underline{L}^{(2)} B = 0$$

en tout cas. Un corollaire de ce résultat est comme il suit : Si la fonction $g(t)$ est assujettie à l'inégalité Lipschitzienne $|g(t) - g(t')| \leq C |f(t) - f(t')|^2$, pour chaque couple de valeurs de t et t' , alors $g(t)$ doit être une constante. La relation générale (6) nous permet aussi de conclure que les inégalités (5) deviennent impossibles si $\varepsilon = 0$. Nous démontrons de plus que si J est un arc de Jordan quelconque, à mesure superficielle positive, on a

$$\lim_{\nu' \rightarrow \nu} \frac{m_2 J(\nu, \nu')}{|\nu - \nu'|^2} = \infty$$

pour presque tous ses points ν . Le « presque tous » est entendu dans le sens de la mesure superficielle.

(*) Séance du 7 septembre 1959.

(1) H. LEBESGUE, *Leçons sur l'intégration*, Paris, 1928.

(2) R. CACCIOPOLI, *Atti Mem. Accad. Sci. Padova*, 50, 1934, p. 93-98.

(3) J. PETROVSKY, *Rec. Math. Soc. Math. Moscou*, 41, 1934, p. 48-58.

(4) J. VON NEUMANN et I. J. SCHÖENBERG, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 50, 1941, p. 226-251.

(5) A. VILLE, *Ergebnisse eines math. Kolloquiums*, Wien, Heft 7, 1936, p. 22-23.

FONCTIONS SPÉCIALES. — *Extension aux fonctions de Legendre de première espèce de résultats relatifs aux fonctions coniques de Mehler.* Note de **M. Louis Robin**, présentée par M. Joseph Pérès.

On étend aux fonctions de Legendre de première espèce différents développements, sous forme d'intégrales, relatifs aux fonctions coniques de Mehler.

Dans toute cette Note, on pose

$$n = -\frac{1}{2} + x + iy \quad (x \text{ et } y \text{ sont réels}).$$

1. Comme nous l'a fait remarquer M. Wilhelm Maier, l'équation intégrale homogène et singulière de Mehler,

$$K_p(\nu) = \frac{\operatorname{ch}(\pi p)}{\pi} \int_1^\infty \frac{K_p(\mu)}{\mu + \nu} d\mu,$$

reste valable en remplaçant la fonction conique, K_p , par la fonction de Legendre, P_n :

$$(1) \quad P_n(\nu) = -\frac{\sin \pi n}{\pi} \int_1^\infty \frac{P_n(\mu)}{\mu + \nu} d\mu;$$

— $1/2 < x < 1/2$, ν hors de la coupure $(-\infty, -1)$.

Cette extension résulte de la permanence des égalités fonctionnelles vérifiées par les fonctions analytiques. Les deux membres de (1) sont des fonctions analytiques de n .

2. La formule de Mehler,

$$\frac{1}{\mu + \nu} = \pi \int_0^\infty \frac{p \operatorname{sh}(\pi p)}{\operatorname{ch}^2(\pi p)} K_p(\mu) K_p(\nu) dp,$$

peut être transformée, par le changement de variable $p = y - ix$, en la formule

$$(2) \quad \frac{1}{\mu + \nu} = -\frac{\pi}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\left(n + \frac{1}{2}\right) \cos \pi n}{\sin^2 \pi n} P_n(\mu) P_n(\nu) dy;$$

— $1/2 < x < 1/2$; μ et ν doivent être tous les deux hors de la coupure $(-\infty, -1)$; en outre, en posant $\mu = \operatorname{ch} \eta$, $\nu = \operatorname{ch} \eta'$, on doit avoir $|\Im(\eta \pm \eta')| < \pi$.

3. Les deux formules de l'intégrale de Fourier-Mehler (1) deviennent

$$(3) \quad f(\mu) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} P_n(\mu) g(y - ix) dy;$$

$$(4) \quad g(y - ix) = (y - ix) \operatorname{th}[\pi(y - ix)] \int_1^\infty P_n(\mu) f(\mu) d\mu.$$

Ces deux formules sont valables moyennant les conditions suivantes :

1° $\int_1^\infty [f(\mu) d\mu]/\mu^{(1/2)+|x|}$ a un sens; 2° $f(\mu)$ est une fonction à variation bornée, pour toute valeur de μ , dans l'intervalle $1 \leq \mu \leq \infty$; 3° $-1/2 < x < 1/2$.

Posons

$$(5) \quad f(\mu) = \frac{1}{(\mu + \nu)^\delta}, \quad \Re(\delta) > \frac{1}{2},$$

et tenons compte de l'expression de P_n sous forme d'intégrale (2)

$$P_n(\text{ch } \eta) = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^\eta \frac{\text{ch}\left(n + \frac{1}{2}\right)t dt}{(\text{ch } \eta - \text{ch } t)^{\frac{1}{2}}},$$

valable quel que soit n . Nous obtenons

$$g(y - ix) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\left(\delta - \frac{3}{2}\right)!}{(\delta - 1)!} (y - ix) \text{th}[\pi(y - ix)] \int_0^\infty \frac{\cos[(y - ix)t] dt}{(\text{ch } t + \nu)^{\delta - \frac{1}{2}}}.$$

Enfin, appliquons la formule (3) :

$$P_n^{(m)}(\nu) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\left(m - \frac{1}{2}\right)! (\nu^2 - 1)^{\frac{m}{2}}}{(m + n)! (m - n - 1)!} \int_0^\infty \frac{\text{ch}\left(n + \frac{1}{2}\right)t dt}{(\text{ch } t + \nu)^{m + \frac{1}{2}}},$$

valable pour $\Re(m) > -1/2 + x$ ($n = -1/2 + x + iy$).

Il vient

$$(6) \quad g(y - ix) = \frac{\left(\delta - \frac{3}{2} + x + iy\right)! \left(\delta - \frac{3}{2} - x - iy\right)!}{(\delta - 1)! (\nu^2 - 1)^{\frac{\delta - 1}{2}}} (y - ix) \text{th}[\pi(y - ix)] P_n^{(\delta - 1)}(\nu).$$

Il en résulte

$$(7) \quad \frac{\left(\delta - \frac{3}{2} + x + iy\right)! \left(\delta - \frac{3}{2} - x - iy\right)!}{(\delta - 1)! (\nu^2 - 1)^{\frac{\delta - 1}{2}}} P_n^{(\delta - 1)}(\nu) = \int_1^\infty \frac{P_n(\mu)}{(\mu + \nu)^\delta} d\mu,$$

$$(8) \quad \frac{1}{(\mu + \nu)^\delta} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} P_n(\mu) g(y - ix) dy,$$

$g(y - ix)$ étant donnée par (6).

(6) et (7) supposent $\Re(\delta) > 1/2 + |x|$, ν hors de la coupure $(-\infty, -1)$. Pour (8), à ces conditions s'ajoutent μ hors de $(-\infty, -1)$, $-1/2 < x < 1/2$, et, en posant $\mu = \text{ch } \eta$, $\nu = \text{ch } \eta'$, $|\mathcal{J}(\eta \pm \eta')| < \pi$.

Les formules (6), (7) et (8) se simplifient pour $\delta = m + 1$, $\delta = m + 3/2$, où m est un entier positif ou nul. En particulier, avec

$$(9) \quad f(\mu) = \frac{\sin \alpha}{[2(\mu + \cos \alpha)]^{\frac{3}{2}}}, \quad -\pi < \alpha < \pi,$$

on obtient

$$(10) \quad g(y - ix) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\sin\left(n + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin n\pi},$$

$$(11) \quad \sin\left(n + \frac{1}{2}\right)\alpha = \sin\alpha \cos n\pi \int_1^\infty \frac{P_n(\mu) d\mu}{[2(\mu + \cos\alpha)]^{\frac{3}{2}}},$$

$$(12) \quad \frac{\sin\alpha}{[2(\mu + \cos\alpha)]^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\sin\left(n + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin n\pi} P_n(\mu) dy.$$

(10) et (11) sont valables pourvu que $|x| < 1$. (12) suppose $|x| < 1/2$ et, en posant $\mu = \operatorname{ch} \eta$, $|\alpha \pm \mathcal{Y}(\eta)| < \pi$, condition réalisée si, en particulier, $1 \leq \mu$.

(1) L. ROBIN, *Fonctions sphériques de Legendre et fonctions sphéroïdales*, Gauthier-Villars, III, 1959, p. 165.

(2) L. ROBIN, *loc. cit.*, II, 1958, p. 151.

(3) L. ROBIN, *loc. cit.*, II, 1958, p. 140.

ÉLASTICITÉ. — *Répartition des contraintes dans un anneau circulaire.*

Note (*) de M. **ROBERT LEGENDRE**, transmise par M. Maurice Roy.

La répartition est calculée pour des efforts sur les contours représentables par des séries de Fourier.

1. Le rayon intérieur de l'anneau est pris pour unité de longueur. Le rayon extérieur est désigné par R . L'origine de l'affixe z est au centre de l'anneau. Les points des contours intérieur et extérieur de l'anneau sont repérés respectivement par $z = e^{i\theta}$ et $z = Re^{i\theta'}$.

2. L'effort $-(P + iQ)e^{i\theta}d\theta$ exercé sur un élément $ds = d\theta$ du contour intérieur de l'anneau est représenté par

$$P + iQ = \sum_{-\infty}^{\infty} c_p e^{pi\theta}.$$

L'effort $(P' + iQ')e^{i\theta'}d\theta'$ exercé sur un élément $ds' = R d\theta'$ du contour extérieur de l'anneau est représenté par

$$P' + iQ' = \sum_{-\infty}^{\infty} c'_p e^{pi\theta'}.$$

3. Pour que l'ensemble des forces extérieures soit en équilibre, il faut et il suffit que

$$c_{-1} - c'_{-1} = 0, \quad c_0 - \bar{c}_0 - R(c'_0 - \bar{c}'_0) = 0.$$

Si les composantes de l'effort : normales aux contours $P d\theta$, $P' d\theta'$, et tangentes au contour $Q d\theta$, $Q' d\theta'$ sont données et développées en séries de Fourier, les coefficients de ces séries déterminent les coefficients c_p et c'_p . Par exemple :

$$\begin{aligned} 2P &= c_0 + \bar{c}_0 + \sum_1^{\infty} [(c_p + \bar{c}_p + c_{-p} + \bar{c}_{-p}) \cos p\theta + i(c_p - \bar{c}_p - c_{-p} + \bar{c}_{-p}) \sin p\theta], \\ 2Q &= -i(c_0 - \bar{c}_0) + \sum_1^{\infty} [-i(c_p - \bar{c}_p + c_{-p} - \bar{c}_{-p}) \cos p\theta + (c_p + \bar{c}_p - c_{-p} - \bar{c}_{-p}) \sin p\theta]. \end{aligned}$$

4. La fonction biharmonique complexe, attachée au champ des contraintes, est de la forme

$$F(\zeta, \varepsilon) = \sum_{-\infty}^{\infty} (a_p + \varepsilon b_p) \zeta^p.$$

où $\zeta = z + \varepsilon \bar{z}$ tandis que ε est un infiniment petit dont le carré est négligeable. Conventionnellement, ζ^0 et ζ^1 représentent dans la série respec-

tivement $\ln \zeta$ et $\zeta \ln (\zeta/e)$. Il est posé

$$F(z) = F(z, 0) = \sum_{-\infty}^{\infty} a_p z^p, \quad G(z) = \sum_{-\infty}^{\infty} b_p z^p.$$

5. Le déplacement $u + i\nu$ est défini par

$$\mu(u - i\nu) = \varpi \bar{F}_z - \bar{z} F_{zz} - G_z.$$

Les coefficients de Lamé étant λ, μ , le coefficient ϖ est

$$\varpi = \frac{\lambda + 3\mu}{\lambda + \mu} \quad \text{ou} \quad \varpi = \frac{5\lambda + 6\mu}{3\lambda + 2\mu}$$

selon que l'épaisseur est très grande ou très petite.

Pour que le déplacement soit uniforme après un tour de l'anneau, il faut que les variations des termes logarithmiques se compensent :

$$\varpi \bar{a}_1 + b_1 = 0.$$

6. La force $(N + iT) ds$ qui s'exerce sur un élément ds intérieur à l'anneau ou appartenant à son contour est définie par

$$(N + iT) ds = -2i d[F_z + z \bar{F}_{zz} + \bar{G}_z].$$

Sur les contours elle doit être égale à l'effort exercé. Soit, à l'intérieur :

$$N + iT = -(P + iQ) e^{i\theta}$$

et à l'extérieur :

$$R(N + iT) = (P' + iQ') e^{i\theta'}.$$

7. Les conditions indiquées au précédent paragraphe relient les coefficients a_p, b_p aux coefficients c_p, c'_p :

$$c_p = 2(p+2)(p+1)a_{p+2} + 2(p+1)(p-1)(p-2)\bar{a}_{2-p} - 2(p+1)p\bar{b}_{-p},$$

$$c'_p = 2(p+2)(p+1)R^{p+1}a_{p+2} + 2(p+1)(p-1)(p-2)R^{1-p}\bar{a}_{2-p} - 2(p+1)pR^{-p-1}\bar{b}_{-p},$$

où il faut tenir compte de l'interprétation particulière donnée aux coefficients $a_0 + \varepsilon b_0$ et $a_1 + \varepsilon b_1$ en remplaçant $pa_0, pb_0, (p-1)a_1, -(p-1)b_1$ respectivement par a_0, b_0, a_1, b_1 .

8. Le problème du calcul des contraintes est résolu par l'expression de a_p, b_p en fonction de c_p, c'_p :

$$a_1 = -\frac{\bar{b}_1}{\varpi} = \frac{c_{-1}}{1+\varpi} = \frac{c'_{-1}}{1+\varpi},$$

$$a_2 = \bar{a}_2 = \frac{Rc'_0 - c_0}{8(R^2-1)} = \frac{R\bar{c}'_0 - \bar{c}_0}{8(R^2-1)}, \quad \frac{2b_0}{R} = \frac{R\bar{c}_0 - \bar{c}'_0}{R^2-1},$$

$$12a_3 = \frac{R^2c'_1 - c_1}{R^4-1} - \frac{2c_{-1}}{(1+\varpi)(R^2+1)}, \quad \frac{4b_{-1}}{R^2} = \frac{-c'_1 - R^2\bar{c}_1}{R^4-1} + \frac{2\bar{c}_{-1}}{(1+\varpi)(R^2+1)},$$

$$24a_4 = \frac{R^3c'_2 - c_2 + 3R\bar{c}'_{-2} - 3R^2\bar{c}_{-2}}{(R^2-1)^3}, \quad 12b_{-2} = -c_2 + 24\bar{a}_4 - 6a_0;$$

$$\frac{2a_0}{R} = \frac{R^4c'_2 - R\bar{c}_2 + (R^4+R^2+1)(c'_{-2} - Rc_{-2})}{(R^2-1)^3}, \quad 4b_2 = -c_{-2} - 24a_4 - 2\bar{a}_0.$$

Les autres coefficients suivent les lois générales

$$2p(p-1)a_p = \frac{(R^{6-2p}-1)(R^{p+1}c'_{p-2}-c_{p-2})-(p-1)(R^2-1)(R^{3-p}c'_{2-p}-\bar{c}_{2-p})}{(R^{5-2p}-1)(R^{2p-2}-1)+(p-1)(p-3)(R^2-1)^2},$$

$$2p(p-1)b_p = -\bar{c}_p + 2(p-1)(p-2)\bar{a}_{2-p} - 2(p+2)(p+1)(p-1)a_{2+p}.$$

9. Quatre coefficients seulement : a_1, b_1, a_3, b_{-1} , dépendent du coefficient de Poisson : $m = \lambda/[2(\lambda + \mu)]$, par l'intermédiaire du coefficient ϖ , mais leur influence est assez grande pour que les variations du coefficient de Poisson aient une influence décelable sur les contraintes.

10. Les résultats ci-dessus généralisent ceux de la Note précédente ⁽¹⁾.

(*) Séance du 21 septembre 1959.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 945.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les grandeurs conservatives des particules de spin 1/2 et de masse nulle.* Note de M^{me} JUDITH WINOGRADZKI, présentée par M. Louis de Broglie.

L'équation de Dirac $m\Psi + \gamma_k \Psi_{,k} = 0$ peut être déduite de quatre lagrangiens si le paramètre m est nul, de deux lagrangiens si m est réel ou imaginaire et d'un lagrangien si m est complexe ⁽¹⁾. La connaissance de ces lagrangiens permet d'établir de nouvelles lois de conservation.

1. Si l'intégrale d'action $\int \tilde{L} dx$ est invariante par rapport à la transformation infinitésimale $x_i \rightarrow x_i + \delta x_i$, $\Psi \rightarrow \Psi + \delta \Psi$, $\Phi \rightarrow \Phi + \delta \Phi$, on a, d'après (I.2), conformément au théorème de Noether ⁽²⁾, ⁽³⁾ et compte tenu de $L = 0$ ⁽⁴⁾,

$$(1) \quad \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\left(-b \tilde{\Phi} \gamma_k \Psi_{,i} - c \tilde{\Phi}_{,i} \gamma_k \Psi \right) \delta x_i + b \tilde{\Phi} \gamma_k \delta \Psi + c \delta \tilde{\Phi} \gamma_k \Psi \right] = 0.$$

Si la transformation infinitésimale considérée est celle d'un groupe continu fini à r paramètres, l'équation (1) est équivalente à un système de r équations de conservation

$$(2) \quad \frac{\partial}{\partial x_k} \tilde{C}_{rk}^a(\Phi, \Psi; b, c) = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, r).$$

L'équation (1) ne contient pas le paramètre a . Les grandeurs \tilde{C}_{rk}^a ne dépendent donc pas explicitement de m . Mais une grandeur \tilde{C}_{rk}^a ne satisfait à l'équation de conservation (2) que pour des valeurs convenables de m , à savoir des valeurs telles que \tilde{L} soit un lagrangien du champ Ψ . Ces valeurs sont indiquées dans le tableau (I.7). Il résulte de (I.7) que toutes les expressions \tilde{C}_{rk}^a représentent des grandeurs conservatives des particules de spin 1/2 et de masse nulle. Il en résulte également que certaines de ces expressions représentent des grandeurs qui sont conservatives même si la masse de la particule n'est pas nulle ou si Ψ satisfait à une équation de Dirac avec m imaginaire ou complexe.

2. Tous les lagrangiens \tilde{L} sont invariants par rapport à trois groupes continus finis : le groupe des transformations $x_i \rightarrow x_i$, $\Psi \rightarrow \lambda \Psi$, $\Phi \rightarrow \lambda^{-1} \Phi$ (λ réel positif), le groupe des translations d'Univers et le groupe des rotations d'Univers. Pour ces trois groupes, les équations (2) s'écrivent expli-

citement

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{l} \overset{\alpha}{J}_{i,i} = 0, \quad \text{où} \quad \overset{\alpha}{J}_i = \tilde{\Phi} \gamma_i \Psi; \\ \overset{\alpha}{T}_{ik,k} = 0, \quad \text{où} \quad \overset{\alpha}{T}_{ik} = -\frac{b+c}{2} \left(\tilde{\Phi} \gamma_k \Psi_{,i} - \tilde{\Phi}_{,i} \gamma_k \Psi \right) - \frac{b+c}{2} \overset{\alpha}{J}_{k,i}; \\ \overset{\alpha}{M}_{ikm,m} = 0, \quad \text{où} \quad \overset{\alpha}{M}_{ikm} = x_i \overset{\alpha}{T}_{km} - x_k \overset{\alpha}{T}_{im} + (b+c) \overset{\alpha}{S}_{ikm} + \frac{b+c}{2} \left(\overset{\alpha}{J}_i \delta_{km} - \overset{\alpha}{J}_k \delta_{im} \right); \end{array} \\ \begin{array}{l} \overset{\alpha}{S}_{ikm} = \begin{cases} -\frac{1}{2} \tilde{\Phi} \gamma_i \gamma_k \gamma_m \Psi & \text{si } i \neq k \neq m, \\ 0 & \text{si deux indices au moins sont égaux} \quad (^4). \end{cases} \end{array} \end{array} \right.$$

Certaines de ces grandeurs sont identiquement nulles : $\overset{1}{J}_i$, $\overset{2}{S}_{ikm}$ et, pour $b+c=0$, $\overset{2}{T}_{ik}$, $\overset{2}{M}_{ikm}$. Les grandeurs $\overset{\alpha}{C}_{rk}$ suivantes sont donc conservatives d'une manière non triviale :

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{si } m=0 : \quad \overset{1}{T}_{ik}, \overset{1}{M}_{ikm}, \quad \overset{2}{J}_i, \quad \overset{3}{J}_i, \overset{3}{T}_{ik}, \overset{3}{M}_{ikm}, \quad \overset{4}{J}_i, \overset{4}{T}_{ik}, \overset{4}{M}_{ikm}, \\ \text{si } m \neq 0 \text{ et } \begin{cases} \overset{*}{m} = +m : & \overset{2}{J}_i, \quad \overset{3}{J}_i, \overset{3}{T}_{ik}, \overset{3}{M}_{ikm}, \\ \overset{*}{m} = -m : & \overset{2}{J}_i, \quad \overset{4}{J}_i, \overset{4}{T}_{ik}, \overset{4}{M}_{ikm}, \\ \overset{*}{m} \neq \pm m : & \overset{2}{J}_i. \end{cases} \end{array} \right.$$

Les grandeurs conservatives classiques sont $\overset{3}{J}_i$, $\overset{3}{T}_{ik}$, $\overset{3}{M}_{ikm}$.

Les $\overset{\alpha}{L}$ se partagent en deux classes : $\overset{3}{L}$, $\overset{4}{L}$ qui sont invariants par rapport aux transformations de jauge et $\overset{1}{L}$, $\overset{2}{L}$ qui ne le sont pas. D'après (3), chaque « courant » $\overset{\alpha}{J}_i$ est le complément du « spin » $\overset{\alpha'}{S}_{ikm}$, $\overset{\alpha}{L}$ et $\overset{\alpha'}{L}$ étant de même classe :

$$(5) \quad \overset{\alpha}{J}_i = \frac{1}{3!} \varepsilon_{ikmp} \overset{\alpha'}{S}_{kmp} \quad (\alpha \neq \alpha') \quad (^5),$$

($\overset{3}{J}_i$ et $\overset{3}{S}_{ikm}$ sont le courant et le spin classiques). Il en résulte que les trois « spins » des particules de spin 1/2 et de masse nulle satisfont, en vertu des équations du champ, à la relation

$$(6) \quad \overset{\alpha}{S}_{234,1} + \overset{\alpha}{S}_{314,2} + \overset{\alpha}{S}_{124,3} + \overset{\alpha}{S}_{321,4} = 0.$$

Si $m \neq 0$, cette relation n'est pas valable. En effet, si $m \neq 0$ et $\overset{*}{m} = \pm m$, l'équation de Dirac admet bien deux lagrangiens $\overset{\alpha}{L}$, mais ces deux lagrangiens n'appartiennent pas à la même classe.

Les équations (3) montrent que la structure de toutes les grandeurs $\overset{\alpha}{C}_{rk}$ peut être déduite de l'invariance des lagrangiens par rapport au seul groupe des rotations d'Univers. Mais toutes les grandeurs $\overset{\alpha}{C}_{rk}$ ne sont pas conservatives en vertu de cette invariance (6).

Écrivons les $\overset{\alpha}{J}_i$ et les $\overset{\alpha}{T}_{ik}$ non nuls explicitement en posant, par exemple, $b = -c = 1/2$ (d'où $a = m$), $B_U = B_{\gamma_5}$, $A_E = A_{\gamma_4}$, $A_T = A_{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3}$, ($\overset{+}{\gamma}_k = A_{\gamma_k} A^{-1}$, $\overset{+}{A} = A$) :

$$(7) \quad \begin{cases} \overset{2}{J}_i = \tilde{\Psi} B_{\gamma_i \gamma_5} \Psi, & \overset{1}{T}_{ik} = \frac{1}{2} (\tilde{\Psi} B_{\gamma_k} \Psi_{,i} - \tilde{\Psi}_{,i} B_{\gamma_k} \Psi), \\ \overset{3}{J}_i = i \tilde{\Psi} A_{\gamma_4 \gamma_i} \Psi, & \overset{3}{T}_{ik} = \frac{1}{2} (\tilde{\Psi}_{,i} A_{\gamma_4 \gamma_k} \Psi - \tilde{\Psi} A_{\gamma_4 \gamma_k} \Psi_{,i}), \\ \overset{4}{J}_i = i \tilde{\Psi} A_{\gamma_3 \gamma_2 \gamma_1 \gamma_i} \Psi, & \overset{4}{T}_{ik} = \frac{1}{2} (\tilde{\Psi}_{,i} A_{\gamma_3 \gamma_2 \gamma_1 \gamma_k} \Psi - \tilde{\Psi} A_{\gamma_3 \gamma_2 \gamma_1 \gamma_k} \Psi_{,i}). \end{cases}$$

3. Toutes les grandeurs conservatives $\overset{\alpha}{C}_{rk}$ n'ont pas la signature d'un produit de coordonnées, c'est-à-dire ne satisfont pas à la relation

$$(8) \quad \overset{*}{C}_{k_1 \dots k_n} = \varepsilon_{(k_1)} \dots \varepsilon_{(k_n)} C_{k_1 \dots k_n} \quad (7).$$

Mais il est aisé de construire, à partir de tenseurs conservatifs quelconques, des tenseurs conservatifs satisfaisant à (8). En effet, quel que soit le tenseur $T_{k_1 \dots k_n}$,

$$(9) \quad T'_{k_1 \dots k_n} = \frac{1}{2} (T_{k_1 \dots k_n} + \varepsilon_{(k_1)} \dots \varepsilon_{(k_n)} \overset{*}{T}_{k_1 \dots k_n})$$

est un tenseur et $T'_{k_1 \dots k_n, k_n} = 0$ entraîne $T'_{k_1 \dots k_n, k_n} = 0$ car

$$(10) \quad \varepsilon_{(k_n)} \overset{*}{T}_{k_1 \dots k_n, k_n} = (T_{k_1 \dots k_n, k_n})^*.$$

(1) J. WINOGRADZKI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 911. Nous utilisons les notations de cette Note. Les équations de cette Note seront désignées par (I.).

(2) E. NOETHER, *Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen*, 1918, p. 235.

(3) J. WINOGRADZKI, *Cahiers de Physique*, 13, 1959, p. 17, § 2.

(4) Les équations du champ déduites du lagrangien (I.2) ne dépendent pas de $b + c$ (1). En effet, d'après (I.2), $L(b, c) = L[(b - c)/2, -(b - c)/2] + (b + c)/2 J_{i,i}$. Néanmoins, dans les expressions des $\overset{\alpha}{T}_{ik}$ et $\overset{\alpha}{M}_{ikm}$, la divergence de l'ensemble des termes en $b + c$ est nulle non pas identiquement mais seulement en vertu de $\overset{\alpha}{J}_{i,i} = 0$. Cela tient au fait que l'équation (1) a été établie en utilisant la nullité du lagrangien, donc les équations du champ. L'utilisation de la relation $L = 0$ a modifié le coefficient de δx_i et par conséquent les $\overset{\alpha}{T}_{ik}$ et $\overset{\alpha}{M}_{ikm}$ mais non pas les $\overset{\alpha}{J}_i$. Aussi est-ce dans l'expression des $\overset{\alpha}{J}_i$ seulement que la divergence du terme en $b + c$ est nulle identiquement. Elle l'est d'ailleurs d'une manière triviale : dans l'expression des $\overset{\alpha}{J}_i$ le terme en $b + c$ est lui-même nul.

(5) Le coefficient λ dépend de la normalisation des matrices B , B_U , A_E , A_T . Il résulte de (I.5) que les deux membres de l'équation (5) sont de même variance, car le pseudo-tenseur de Ricci s'écrit explicitement $\tilde{\varepsilon}_{ikmp}$.

(6) Rappelons que, d'une manière analogue, la structure du tenseur impulsion-énergie métrique peut être déduite de l'invariance du lagrangien par rapport au seul groupe des rotations d'Univers. Mais le tenseur impulsion-énergie métrique n'est pas conservatif en vertu de cette invariance. En vertu de cette invariance, il n'est que de moment conservatif. Cf. J. WINOGRADZKI, *Cahiers de Physique*, 10, 1956, p. 1.

(7) Si $\overset{3}{L}$ ou $\overset{4}{L}$ sont réels, $i(b - c) \overset{\alpha}{J}_i$, $\overset{\alpha}{T}_{ik}$ et $\overset{\alpha}{M}_{ikm}$ ($\alpha = 3$ ou 4) satisfont à (8). $[(b - c) \overset{\alpha}{J}_i]$ est la définition du « courant » à laquelle (1) conduit d'une manière immédiate. Les conditions auxquelles doivent satisfaire les paramètres pour que $\overset{3}{L}$ ou $\overset{4}{L}$ soit réel ont été indiquées dans (1). Les lagrangiens $\overset{3}{L}$ et $\overset{4}{L}$ utilisés pour l'établissement des équations (7) sont réels.

(Institut Henri Poincaré, Paris.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie des opérateurs angulaires.*

Note (*) de MM. **SORIN CIULLI** et **JAN FISCHER**, transmise par M. Horia Hulubei.

Il est convenable de développer la matrice S d'un processus élémentaire à l'aide d'une série « d'opérateurs angulaires »⁽¹⁾ :

$$(1) \quad S = \sum_{L(i)(f)} a_{L(i)(f)}(\text{énergies}) \mathcal{E}_{L(i)(f)}(\text{angles et spins})$$

ou

$$(2) \quad \mathcal{E}_{L(i)(f)} = \sum_{L_z=-L}^{+L} |LL_z(f)\rangle \langle LL_z(i)|$$

sont indépendants des particularités dynamiques de la réaction et sont normalisés à $2L + 1$; L c'est le moment angulaire total et (i) et (f) représentent les valeurs propres de tous les autres moments angulaires caractérisant l'état initial et final.

L'avantage des opérateurs réside dans le fait de permettre d'éliminer la dépendance angulaire et de trouver ainsi un système d'équations Chew-Low, relations de dispersion, etc., pour les coefficients a (dépendants uniquement de l'énergie) de (1). De même, dans le cas des théories phénoménologiques, l'amplitude S peut être écrite explicitement fonction d'angles et spins à l'aide du \mathcal{E} de la transition résonante présumée.

D'autre part, la connaissance expérimentale de la dépendance angulaire et de l'orientation des spins de la réaction permet à l'aide des \mathcal{E} le calcul simple, numérique, des phases. Les opérateurs angulaires sont complètement déterminés par la relation (2), mais les calculs pratiques ne peuvent être effectués que pour les processus très simples, du type $a + b \rightarrow a' + b'$ ⁽¹⁾. L'addition de chaque nouvelle particule dans la réaction introduit une ou (si elle a un spin) deux sommations Clebsch-Gordan supplémentaires, les calculs devenant extrêmement difficiles. Notre but est de trouver une méthode pratique qui remplace ces sommations par des opérations différentielles simples. Nous présentons ici une méthode qui permet le calcul des opérateurs angulaires d'une réaction à n particules à l'aide des \mathcal{E} connus d'une réaction plus simple, toujours à n particules, mais avec deux fermions de moins. On peut écrire, par exemple, les opérateurs de

$$N + N \rightarrow N + N + \pi \quad (N = \text{nucléon})$$

à l'aide des \mathcal{E} connus de $N + \pi \rightarrow N + \pi + \pi$ ⁽²⁾.

Soient \mathcal{E} et \mathcal{J} les opérateurs angulaires avant et après l'introduction du spin des deux nouveaux fermions, et si l'état initial et final de la

réaction de \mathcal{L} est caractérisé par les valeurs propres des moments angulaires, simples ou composés (on peut démontrer que les moments qui changent au cours de la spinoralisation du cas le plus général peuvent être mis sous cette forme)

$$(3) \quad \begin{cases} \vec{l}_1^0 \dots \vec{l}_m^0; & \vec{l}_{1,2}^0 = \vec{l}_1^0 + \vec{l}_2^0, & \dots, & \vec{l}_{1,m}^0 = \vec{l}_{1,m-1}^0 + \vec{l}_m^0, \\ \vec{l}_1 \dots \vec{l}_n; & \vec{l}_{1,2} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2, & \dots, & \vec{l}_{1,n} = \vec{l}_{1,n-1} + \vec{l}_n, \end{cases}$$

le produit direct de \mathcal{L} avec la matrice $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ résultat de la combinaison scalaire des deux nouveaux spins peut être exprimé par la série

$$(4) \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \mathcal{L}_{l_1^0 \dots l_m^0 l_1 \dots l_n (=L)} = \sum_{j_1^0 \dots j_m^0 (=J), j_1 \dots j_n (=J)} C_{l_1^0 \dots l_m^0 j_1^0 \dots j_m^0 l_1 \dots l_n} \mathcal{J}_{j_1^0 \dots j_m^0 j_1 \dots j_n},$$

où les j sont les valeurs propres des nouveaux moments angulaires

$$(5) \quad \vec{j}_1^0 = \vec{l}_1^0 + \frac{1}{2} \vec{\sigma}, \quad \vec{j}_{1,2}^0 = \vec{j}_1^0 + \vec{l}_2^0 = \vec{l}_{1,2}^0 + \frac{1}{2} \vec{\sigma}, \quad \dots$$

Utilisant maintes propriétés des opérateurs de projection on arrive au résultat suivant :

$$(6) \quad \mathcal{J}_{l_1 \dots l_m j_1 j_2 \dots j_{1n}; l_1^0 \dots l_m^0 j_1^0 j_2^0 \dots j_{1n}^0 (=J)} = \frac{\mathcal{R}_{j_1} \mathcal{R}_{j_2} \dots \mathcal{R}_{j_{1n-1}} \mathcal{R}_{j_{1n}}}{\sqrt{x_1 \dots x_{n-1}}} \mathcal{R}_{j_{1n}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \mathcal{L} \frac{\mathcal{R}_{j_{1,m-1}^0} \dots \mathcal{R}_{j_{1,2}^0} \mathcal{R}_{j_1^0}}{\sqrt{x_1^0 \dots x_{m-1}^0}}$$

ou

$$(7) \quad \mathcal{R}_{j_{1i}} = \begin{cases} \frac{(l_{1i} + 1) + \vec{\sigma} \cdot \vec{l}_{1i}}{2l_{1i} + 1} & \text{pour } j_{1i} = l_{1i} + \frac{1}{2}, \\ \frac{l_{1i} - \vec{\sigma} \cdot \vec{l}_{1i}}{2l_{1i} + 1} & \text{pour } j_{1i} = l_{1i} - \frac{1}{2}; \end{cases}$$

où x_i a une des valeurs numériques suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{lll} x_i & j_{1,i+1} = l_{1,i+1} + \frac{1}{2} & j_{1,i+1} = l_{1,i+1} - \frac{1}{2} \\ j_{1i} = l_{1i} + \frac{1}{2} & \frac{(l_{1,i+1} + l_{1i} + 1)(l_{1,i+1} + l_{1i} + 2) - l_{1,i+1}(l_{1,i+1} + 1)}{2(l_{1,i+1} + 1)(2l_{1i} + 1)} & - \frac{(l_{1,i+1} + l_{1i})(l_{1,i+1} - l_{1i} - 1) - l_{1,i+1}(l_{1,i+1} + 1)}{2l_{1,i+1}(2l_{1i} + 1)} \\ j_{1i} = l_{1i} - \frac{1}{2} & - \frac{(l_{1,i+1} - l_{1i})(l_{1,i+1} - l_{1i} + 1) - l_{1,i+1}(l_{1,i+1} + 1)}{2(l_{1,i+1} + 1)(2l_{1i} + 1)} & \frac{(l_{1,i+1} + l_{1i})(l_{1,i+1} + l_{1i} + 1) - l_{1,i+1}(l_{1,i+1} + 1)}{2l_{1,i+1}(2l_{1i} + 1)} \end{array} \right.$$

On peut enfin utiliser, pour le calcul des \mathcal{J} qu'on ne peut pas trouver à l'aide de (6), le fait que le produit avec $\vec{\sigma} \cdot \vec{k}_i$ laisse invariants tous les indexes de \mathcal{J} à l'exception de l_i [de la fonction $Y_{l_i}^m(\vec{k}_i)$], qui change d'une unité.

Si l'on prend, par exemple, le cas simple de la diffusion $\pi + \pi \rightarrow \pi + \pi$ dont les \mathcal{L} sont les polynômes de Legendre $\mathcal{P}_l(\vec{k}^0 \cdot \vec{k})$ (\vec{k}^0 , verneur de l'impulsion initiale; \vec{k} , verneur de l'impulsion finale), la relation (6)

se réduit dans ce cas à l'application d'un seul opérateur \mathcal{R} (7), conduisant tout de suite aux opérateurs angulaires de $\pi + N \rightarrow \pi + N$:

$$\frac{1}{4\pi} \left\{ (l+1) \mathcal{X}_l(\vec{k}^0, \vec{k}) + i\vec{\sigma} \cdot [\vec{k}^0 \times \vec{k}] \mathcal{X}_l'(\vec{k}^0, \vec{k}) \right\} \quad \text{pour } j = l + \frac{1}{2} = j^0 = l^0 + \frac{1}{2}$$

et

$$\frac{1}{4\pi} \left\{ l \mathcal{X}_l(\vec{k}^0, \vec{k}) - i\vec{\sigma} \cdot [\vec{k}^0 \times \vec{k}] \mathcal{X}_l'(\vec{k}^0, \vec{k}) \right\} \quad \text{pour } j = l - \frac{1}{2} = j^0 = l^0 - \frac{1}{2}$$

(*) Séance du 15 juin 1959.

(1) V. J. RITUS, *J. E. T. F.* (en russe), 32, 1957, p. 1536; en anglais : *Soviet Physics* (J. E. T. P.), 5, 1957, p. 1249.

(2) S. CIULLI et J. FISCHER, *Partial wave analysis of boson pairs production* (*Il Nuovo Cimento*) (à paraître).

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Action d'un champ électrique continu sur un plasma : établissement de l'équation donnant la fonction de distribution.*
 Note (*) de MM. **ANDRÉ BRIN**, **JEAN-LOUP DELCROIX** et **YVES OZIAS**, présentée par M. Francis Perrin.

On montre que l'équation obtenue par Spitzer pour la fonction de distribution des électrons dans un plasma soumis à un champ électrique continu peut se retrouver par la méthode plus générale de Rosenbluth.

La conductivité électrique d'un gaz complètement ionisé a été calculée par Spitzer dans deux articles, ⁽¹⁾ et ⁽²⁾. Bien que ces résultats soient très généralement utilisés, on peut se poser deux questions à leur sujet :

— Spitzer utilise pour calculer la fonction de distribution des électrons l'équation de Fokker-Planck et les expressions des coefficients de diffusion dans l'espace des vitesses obtenues par Chandrasekhar. Or, ces coefficients sont calculés en supposant que toutes les fonctions de distribution qui y figurent sont isotropes et maxwelliennes; ce n'est précisément pas le cas quand on applique un champ électrique dans un plasma; celui-ci produit des anisotropies. Or, plus récemment, Rosenbluth a donné des expressions générales des coefficients de diffusion qui permettent une écriture de l'équation de Fokker-Planck valable quand les fonctions de distribution sont anisotropes; on peut se demander si cette méthode plus sûre conduit aux mêmes équations que celles utilisées par Spitzer.

— Pour faire le calcul de la conductivité, Spitzer admet, d'autre part, que le plasma est en état stationnaire (les fonctions de distribution ne dépendant plus du temps); on peut se demander si cet état stationnaire existe; en fait, on a de bonnes raisons de penser qu'il n'existe jamais si les seules interactions entre particules sont des interactions coulombiennes. C'est le problème des électrons découplés que nous n'étudierons pas dans cette Note.

Le but de la présente Note est en effet de signaler que nous avons appliqué la méthode générale de Rosenbluth et retrouvé en fait les équations de Spitzer.

On part de l'équation de Fokker-Planck qui, pour un milieu homogène indéfini, soumis à un champ électrique E s'écrit en régime stationnaire

$$(1) \quad -\frac{e\vec{E}}{m_e} \frac{\partial f}{\partial \vec{w}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll } ee} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll } ei}.$$

On supposera que le champ électrique E est assez faible pour que la solution stationnaire cherchée représente une faible perturbation de la fonction de distribution initialement maxwellienne f_0 des électrons,

autrement dit on pose

$$(2) \quad f_e = f_0 [1 + D(u) \mu] = f_0 + a_1 \mu,$$

avec

$$(3) \quad f_0 = \frac{n_e}{\pi^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{\omega_0^3} e^{-u^2} = \frac{n_e}{\pi^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{\omega_0^3} \exp\left(-\frac{m\omega^2}{2kT}\right)$$

et

$$(4) \quad \mu = \cos(\vec{\omega}, \text{OZ}) = \cos(\vec{\omega}, \vec{E}).$$

Le calcul explicite des termes de collision se fait en utilisant les formules de Rosenbluth; nous utiliserons ici les notations de la référence ⁽³⁾ [form. XI (55), (50), (51) et (54)].

En tenant compte du fait que D est une petite quantité, le premier membre de l'équation (1) peut s'écrire sous la forme approchée

$$(5) \quad -\frac{e\vec{E}}{m_e} \frac{\partial f}{\partial \vec{\omega}} \simeq -\frac{e\vec{E}}{m_e} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{\omega}} \simeq \frac{2eE}{m_e} \frac{n_e}{\pi^{\frac{3}{2}}} \frac{\omega}{\omega_0^3} e^{-u^2} \mu.$$

Le calcul du second membre est plus long; on partage les fonctions g et h en trois termes :

— un terme d'interaction électron-ion donné par les formules

$$(6) \quad h_{ei} = \frac{n_i}{\omega},$$

$$(7) \quad g_{ei} = n_i \omega;$$

— un terme d'interaction électron-électron isotrope donné par les formules

$$(8) \quad h_0 = 8\pi \left[\int_0^{\omega} \frac{x^2}{\omega} f_0(x) dx + \int_{\omega}^{\infty} x f_0(x) dx \right],$$

$$(9) \quad g_0 = 4\pi \left[\int_0^{\omega} x^2 \omega \left(1 + \frac{x^2}{3\omega^2}\right) f_0(x) dx + \int_{\omega}^{\infty} x^3 \left(1 + \frac{\omega^2}{3x^2}\right) f_0(x) dx \right];$$

— un terme d'interaction électron-électron anisotrope donné par les formules

$$(10) \quad h_1 = \frac{8\pi}{3} \mu \left[\int_0^{\omega} \frac{x^3}{\omega^2} a_1(x) dx + \int_{\omega}^{\infty} \omega a_1(x) dx \right],$$

$$(11) \quad g_1 = -\frac{4\pi}{3} \mu \left[\int_0^{\omega} x^3 \left(1 - \frac{x^2}{5\omega^2}\right) a_1(x) dx + \int_{\omega}^{\infty} \omega x^2 \left(1 - \frac{\omega^2}{5x^2}\right) a_1(x) dx \right].$$

On introduit les notations

$$(12) \quad J_n(u) = \int_0^u x^n e^{-x^2} dx, \quad J_n = J_n(\infty),$$

$$(13) \quad I_n(u) = \int_0^u x^n e^{-x^2} D(x) dx, \quad I_n = I_n(\infty)$$

et l'on obtient ainsi

$$(14) \quad \left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{\text{coll}e} = - \frac{\Gamma_{ee} Z_i^2}{\omega_0^2} \frac{n_i n_e}{\pi^{\frac{3}{2}} \omega_0^4} \mu \frac{D(u)}{u^3} e^{-u^2},$$

$$(15) \quad \left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \frac{\Gamma_{ee}}{2 \omega_0^2} \frac{1}{u^2} \left\{ \frac{d^2 D(u)}{du^2} \frac{4 n_e^2}{\pi^2 \omega_0^4} e^{-u^2} \mu \left[\frac{1}{2u} J_0(u) - \frac{1}{2} e^{-u^2} \right] \right. \\ + \frac{dD(u)}{du} \frac{8 n_e^2 \mu}{\pi^2 \omega_0^4} e^{-u^2} \left[- \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4u^2} \right) J_0(u) + \left(\frac{1}{4u} + u \right) e^{-u^2} \right] \\ + D(u) \left[- \frac{8 n_e^2 \mu}{\pi^2 \omega_0^4} e^{-u^2} \left(\left(\frac{1}{2u} - \frac{1}{4u^3} \right) J_0(u) + \left(\frac{1}{4u^2} - u^2 \right) e^{-u^2} \right) \right. \\ \left. \left. - \frac{2 n_i n_e}{\pi^{\frac{3}{2}} \omega_0^4} \mu Z_i^2 \frac{e^{-u^2}}{u} \right] \right. \\ \left. + \frac{4 n_e^2 \mu}{3 \pi^2 \omega_0^4} e^{-u^2} \left[\frac{24}{5} I_5(u) - 4 I_3(u) + \left(\frac{24}{5} u^5 - 4 u^3 \right) (I_0 - I_0(u)) \right] \right\}.$$

En égalant les deux membres précédemment calculés, on obtient finalement l'équation donnant la fonction D sous la forme

$$(16) \quad D''(u) + P(u) D'(u) + Q(u) D(u) = R(u) + S(u).$$

Les fonctions P, Q, R et S sont identiques à celles données par Spitzer dans la référence ⁽²⁾ et le résultat obtenu est donc bien celui de Spitzer.

(*) Séance du 3 août 1959.

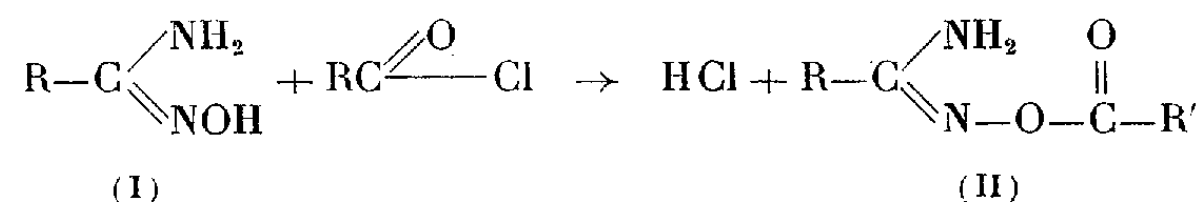
⁽¹⁾ R. S. COHEN, L. SPITZER et P. RUTLY, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 230.

⁽²⁾ L. SPITZER et R. HARM, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 977.

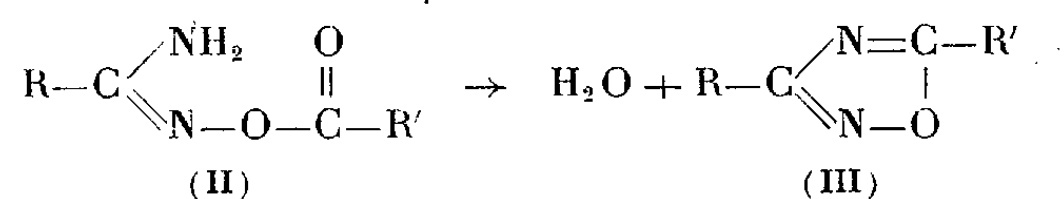
⁽³⁾ J.-L. DELCROIX, *Introduction à la théorie des gaz ionisés*, Dunod, Paris, 1959.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption de quelques dérivés de l'oxdiazole-1.2.4.* Note (*) de M. JEAN BARRANS, transmise par M. Max Mousseron.

Les amidoximes (I) réagissent sur les chlorures d'acides ou les anhydrides d'acides pour donner des esters (II) :



Ces esters sont des solides qui, chauffés au-dessus de leur point de fusion, perdent une molécule d'eau pour donner des oxdiazoles-1.2.4 substitués en 3.5 (III) :



Un assez grand nombre de ces oxdiazoles sont décrits dans la littérature. Nous en avons préparé quelques-uns pour étudier leur spectre d'absorption dans l'infrarouge, et déterminer les bandes caractéristiques du noyau oxdiazole-1.2.4. Un travail sur ce sujet avait d'ailleurs été fait par M. Milone et E. Borello ⁽¹⁾ sur quatre aryl-alkyl oxdiazoles-1.2.4.

Or les spectres des oxdiazoles comportant un noyau phényle sont d'une grande complexité. Nous avons donc cherché à préparer des dialcoyl-3.5 oxdiazoles-1.2.4 qui n'ont pas, semble-t-il, été décrits jusqu'ici; la préparation de ces composés est en effet délicate.

Nous avons pris — au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer modèle 24 à prisme de chlorure de sodium — les spectres d'absorption, entre 650 et 4 000 cm⁻¹, des oxdiazoles indiqués dans le tableau A :

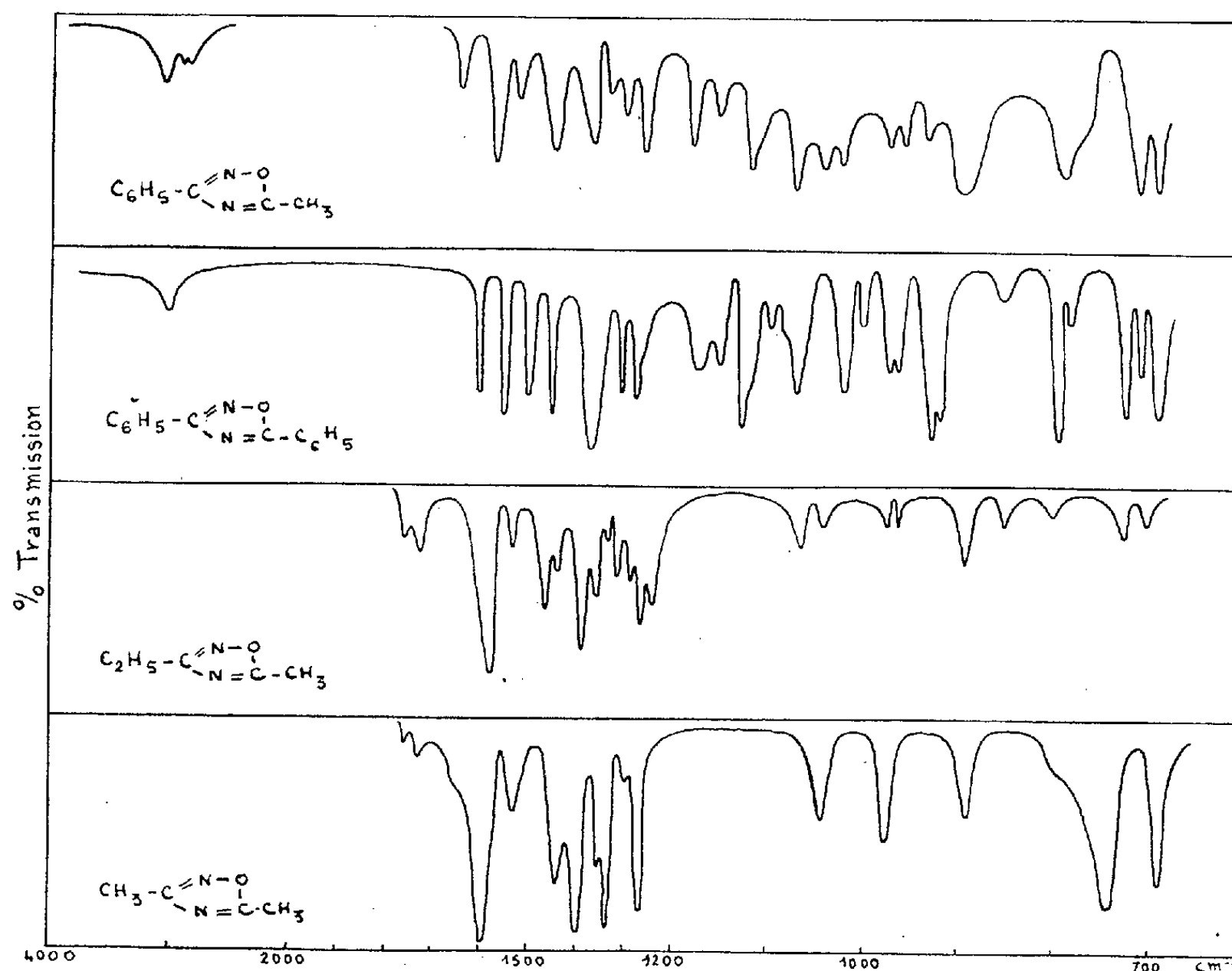
TABLEAU A.

	R (en 3).	R' (en 5).		R (en 3).	R' (en 5).
(IV).....	CH ₃	CH ₃	(XI).....	C ₆ H ₅	CH ₃
(V).....	CH ₃ CH ₂	CH ₃	(XII).....	C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂
(VI).....	CH ₃	CH ₃ CH ₂	(XIII).....	C ₆ H ₅	CH ₃ CH ₂ CH ₂
(VII).....	CH ₃ CH ₂	C ₆ H ₅	(XIV).....	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
(VIII).....	CH ₃ CH ₂ CH ₂	C ₆ H ₅	(XV).....	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂
(IX).....	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	(XVI).....	C ₆ H ₅	OH
(X).....	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	(XVII).....	CH ₃	C ₆ H ₅

L'examen des spectres, dont quelques-uns sont représentés sur la figure B montre qu'ils ont en commun certaines bandes d'absorption dans les régions suivantes : 1 590-1 560 cm⁻¹, 1 470-1 430 cm⁻¹, 1 390-1 360 cm⁻¹, 1 050-1 070 cm⁻¹, 885-915 cm⁻¹ et 710-750 cm⁻¹. Ces fréquences paraissent

caractéristiques du noyau oxdiazole-1.2.4. Leur attribution ne peut encore être qu'hypothétique; cependant la bande à $1560-1590\text{ cm}^{-1}$ est peut-être due à la vibration de valence d'un groupement $\text{C}=\text{N}$ et la bande à $885-915\text{ cm}^{-1}$ au groupement $\text{N}-\text{O}$.

PRÉPARATIONS. — (IV) *Diméthyl-3.5 oxdiazole-1.2.4*. — Sur 3 g d'acétamidoxime (I, $\text{R}=\text{CH}_3$), on verse, goutte à goutte, 4 g d'anhydride acétique en maintenant la température entre 60 et 65° pendant l'addition (il peut être nécessaire de refroidir). Après avoir refroidi la solution à la tempé-



rature ordinaire, on ajoute quelques gouttes d'éther ce qui facilite la précipitation de l'ester acétique de l'acétamidoxime (II, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$). L'ester est essoré et recristallisé dans l'alcool absolu ($F\ 96^\circ$, Rdt 3,4 g). L'ester est ensuite chauffé au-dessus de son point de fusion pendant quelques minutes. On distille le liquide obtenu. L'oxdiazole passe à $124^\circ,5$ à la pression ordinaire, $n_D^{18}\ 1,4251$. Analyse : calculé pour $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ %, C 49,00; H 6,17; N 28,59; trouvé %, C 49,03; H 6,52; N 28,62.

(V) *Éthyl-3 méthyl-5 oxdiazole-1.2.4*. — Obtenu par la méthode précédente à partir de la propanamidoxime et de l'anhydride acétique. $\bar{E}_{760}\ 140^\circ$, $n_D^{20}\ 1,4297$. Analyse : calculé pour $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ %, C 53,62; H 7,20; N 25,01; trouvé %, C 53,60; H 7,69; N 25,04.

(VI) *Méthyl-3 éthyl-5 oxdiazole-1.2.4*. — Obtenu par la même méthode à partir de l'acétamidoxime et de l'anhydride propionique. $\bar{E}_{760}\ 139^\circ$,

n_D^{21} 1,4275. Analyse : calculé pour $C_5H_8N_2O$ % : C 53,62; H 7,20; N 25,01; trouvé %, C 53,66; H 7,65; N 25,13.

(VII) *Éthyl-3 phényl-5 oxdiazole-1.2.4.* — On chauffe l'ester benzoïque de la propanamidoxime au-dessus de son point de fusion; le liquide obtenu est distillé. L'oxdiazole passe à 125° sous 9 à 10 mm Hg. Analyse : calculé pour $C_{10}H_{10}N_2O$ %, C 69,02; H 5,79; trouvé %, C 69,03; H 5,83.

(VIII) *Propyl-3 phényl-5 oxdiazole-1.2.4.* — On chauffe l'ester benzoïque de la butanamidoxime au-dessus de son point de fusion; dans le liquide obtenu apparaît, au refroidissement, un solide qui est éliminé par centrifugation. Le liquide est soumis à la distillation, l'oxdiazole passe à 102° sous quelques dixièmes de millimètre de mercure. n_D^{23} 1,5391. Analyse : calculé pour $C_{11}H_{12}N_2O$ %, C 70,25; H 6,43; trouvé %, C 69,62; H 6,25.

(XIII) *Phényl-3 propyl-5 oxdiazole-1.2.4.* — On chauffe l'ester butyrique de la benzamidoxime au-dessus de son point de fusion. Au bout de quelques minutes, le liquide obtenu est distillé; l'oxdiazole passe à 139° sous 9 à 10 mm Hg. Analyse : calculé pour $C_{11}H_{12}N_2O$ %, C 70,27; H 6,43; trouvé %, C 70,00; H 6,52.

(XV) *Phényl-3 benzyl-5 oxdiazole-1.2.4.* — Par chauffage de l'ester β -phénylacétique de la benzamidoxime, on obtient, après refroidissement, un solide qui est recristallisé dans l'alcool absolu, puis sublimé sous vide : F 44°. Analyse : calculé pour $C_{15}H_{12}N_2O$ %, C 76,27; H 5,08; N 11,86; trouvé %, C 76,05; H 5,25; N 11,51.

Les autres composés étudiés ont été préparés par les méthodes indiquées dans la bibliographie : (IX) (2), (X) (3), (XI) (4), (XII) (5), (XIV) (6), (XVI) (7), (XVII) (8).

(*) Séance du 21 septembre 1959.

(1) M. MILONE et E. BORELLO, *Gazz. Chim. It.*, 1951, p. 677.

(2) P. KNUDSEN, *Ber.*, 18, 1885, p. 1068.

(3) *Ibid.*

(4) TIEMANN et KRÜGER, *Ber.*, 17, 1884, p. 1696.

(5) O. SCHULZ, *Ber.*, 18, 1885, p. 1085.

(6) TIEMANN et KRÜGER, *Ber.*, 17, 1884, p. 1695.

(7) FALCK, *Ber.*, 18, 1885, p. 2469.

(8) NORDMANN, *Ber.*, 17, 1884, p. 2754.

RAYONS X. — *La structure fine des discontinuités K d'absorption du nickel et du fer dans les alliages Ni-Fe, aux basses températures.* Note (*) de MM. DOREL BALLY et LÉONARD MÜLLER, transmise par M. Horia Hulubei.

On a étudié la structure fine des spectres K d'absorption du nickel et du fer dans les alliages Ni-Fe, aux basses températures. On donne les résultats concernant les déplacements des points K_1 des discontinuités principales et des maximums et minimums de la structure fine, déterminés par l'abaissement de la température des absorbants.

Le nickel et le fer ont été étudiés tant à la température de la chambre ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾ qu'à des températures hautes ⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾, ⁽⁹⁾.

Nous présentons ici les résultats de l'étude de la structure fine du spectre K d'absorption du fer et du nickel dans les alliages Ni-Fe à la température de -160°C .

Le fer, à la température de -185°C , a constitué l'objet des travaux de Kurylenko ⁽¹⁰⁾ et de Aoyama-Fukuroy ⁽¹¹⁾. Les données obtenues par ces auteurs concernant les déplacements du point K_1 de la discontinuité K d'absorption et des maximums et minimums de la structure fine ne sont pas concordantes. Cette situation nous a déterminé à refaire les mesures pour le fer pur, afin d'obtenir un critérium de comparaison dans l'étude des alliages.

On a étudié le nickel, le fer et trois alliages Ni-Fe, ayant un contenu en nickel de 85 %, 78 % et 50 %. Les absorbants ont été obtenus par laminage jusqu'à une épaisseur de 12 μ . Tous les échantillons ont subi un traitement thermique pendant 5 h à $1\,000^{\circ}\text{C}$. Après, une partie des échantillons a été trempée et une deuxième partie des échantillons a été refroidie de $1\,000^{\circ}\text{C}$ à la température de la chambre, pendant 24 h. La température des échantillons a été mesurée à l'aide d'un thermocouple.

Les spectres d'absorption ont été obtenus avec un spectrographe à rayons X, type Cauchois, à cristal courbe, donnant une dispersion de 12,4 uX/mm. Les enregistrements photométriques ont été réalisés avec un microphotomètre enregistreur MF — 4. L'erreur standard pour les mesures des discontinuités principales K d'absorption a été de $\pm 0,15$ eV.

Les résultats sont :

1° Les positions des points K_1 des discontinuités K d'absorption du nickel et du fer, dans les métaux purs, ne sont pas modifiées par l'abaissement de la température de l'absorbant jusqu'à -160°C .

2° Pour les alliages étudiés, l'abaissement de la température jusqu'à -160°C conduit à un déplacement du point K_1 de la discontinuité K d'absorption du fer vers les grandes longueurs d'onde. Pour l'alliage 22 % Fe, lentement refroidi, le déplacement est de l'ordre des erreurs expérimentales.

3° Un effet analogue est observable pour la discontinuité K d'absorption du nickel. Les déplacements mesurés pour les alliages ayant un contenu en nickel de 78 % et 85 % lentement refroidis, sont, eux aussi, de l'ordre des erreurs expérimentales. Seul l'alliage trempé, ayant 50 % de nickel, refroidi jusqu'à -160°C , donne un déplacement du point K_1 de la discon-

Tableau 1

Le déplacement (en \AA) du point K_1 de la discontinuité K d'absorption du nickel avec la température ($20^{\circ}\text{C} \rightarrow -160^{\circ}\text{C}$)				
	100% Ni	85% Ni	78% Ni	50% Ni
Trempé	0	-0.5	-0.8	+0.6
Lentement refroidi	0	0	0	-0.8

tinuité K d'absorption du nickel vers les petites longueurs d'onde. On a effectué les différences entre les données obtenues à $+20^{\circ}\text{C}$ et celles obtenues à -160°C ; les résultats sont groupés dans les tableaux I et II. On y observe un déplacement du point K_1 de discontinuité K d'absorption du nickel vers les petites longueurs d'onde.

Tableau 2

Le déplacement (en \AA) du point K_1 de la discontinuité K d'absorption du fer avec la température ($20^{\circ}\text{C} \rightarrow -160^{\circ}\text{C}$)				
	100% Fe	50% Fe	22% Fe	15% Fe
Trempé	0	-0.6	-1.0	-0.5
Lentement refroidi	0	-0.6	0	-0.9

4° Pour tous les alliages, étudiés à -160°C , on observe un déplacement vers les grandes longueurs d'onde du point K_1 de la discontinuité K d'absorption du nickel, par rapport au point K_1 du nickel pur. Les déplacements de la discontinuité K d'absorption du fer dans tous les alliages étudiés (à l'exception de l'alliage ayant 15 % Fe) sont de l'ordre des erreurs expérimentales.

5° L'abaissement de la température de l'absorbant jusqu'à — 160°C conduit à un déplacement des maximums et des minimums de la structure fine du nickel et du fer. Les tableaux III et IV donnent les distances, en

Tableau 3

Les distances (en eV) des maxima de la structure fine, par rapport à la discontinuité principale d'absorption du fer (20°C - -160°C)						
		A	D	E	F	G
100 % Fe	20°C	196	109,2	172,2	251,6	344,5
	-160°C	18,8	109,7	173,3	250,5	340,7
50 % Fe	20°C	19,4	100,1	164,6	245,3	327,9
	-160°C	19,7	100,4	166,0	244,2	324,9
22 % Fe	20°C	19,8	99,1	168,0	244,0	329,7
	-160°C	20,6	101,9	168,1	251,0	329,3
15 % Fe	20°C	20,2	101,6	165,2	250,6	328,8
	-160°C	19,5	99,5	167,8	247,0	322,6

électrovolts, des maximums et des minimums de la structure fine du nickel et du fer par rapport à la discontinuité principale K d'absorption pour les échantillons trempés.

Tableau 4

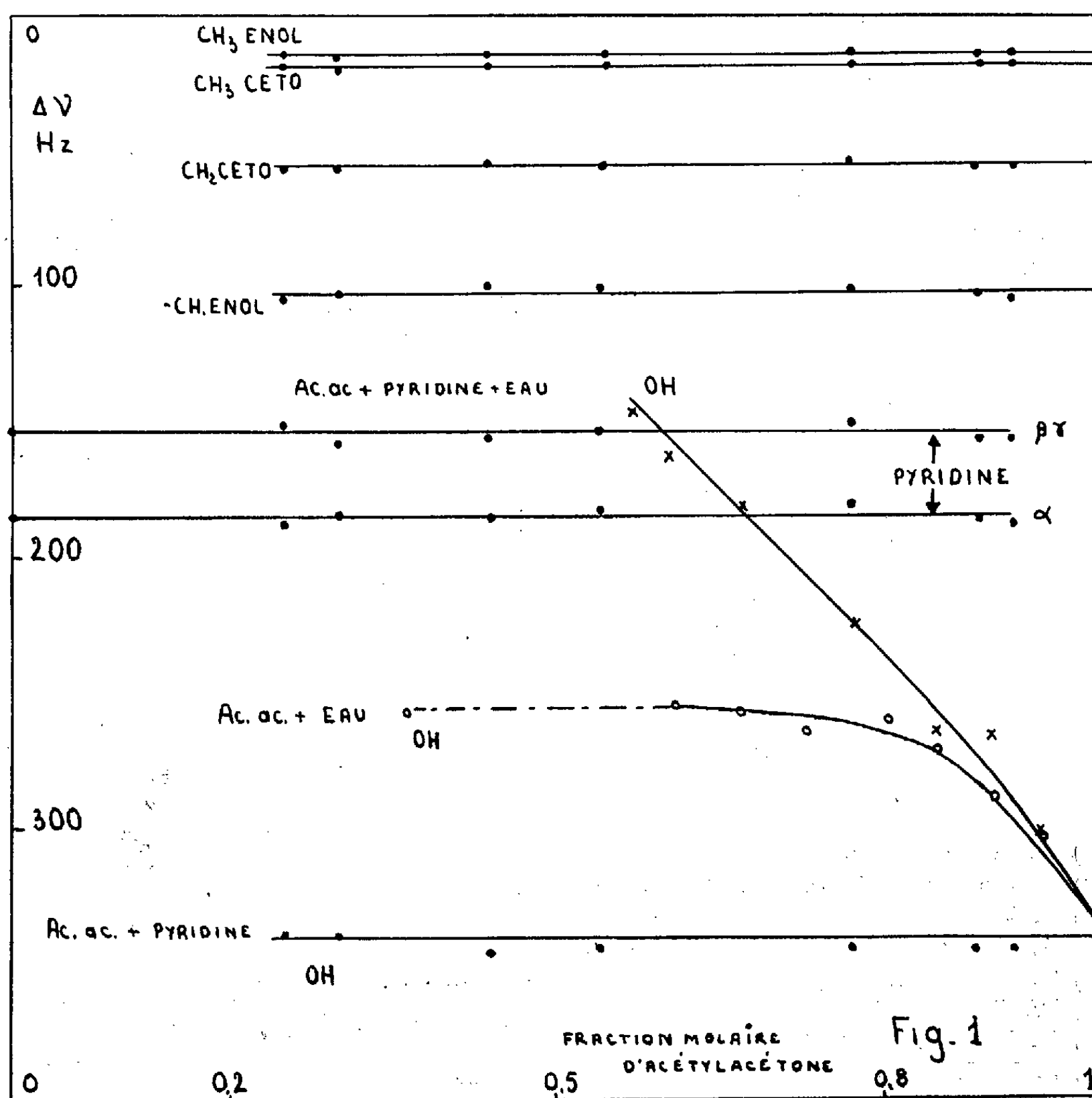
Les distances (en eV) des maxima et minima de la structure fine par rapport à la discontinuité principale d'absorption du nickel (20°C--160°C)														
		A	α	α'	B	β	β'	δ	δ'	D	ε	ε'	E	F
100%Ni	+20°C	17,5	21,5	34,5	47,6	57,4	70,3	120,7	144,4	162,3	188,7	224,6	247,7	333,8
	-160°C	17,2	17,4	29,3	42,0	65,7	76,2	121,1	144,1	165,0	187,2	226,1	253,0	336,0
85%Ni	+20°C	26,8	-	40,6	50,0	-	-	123,8	145,3	163,8	193,4	227,4	250,2	-
	-160°C	22,1	-	38,6	53,0	65,0	78,3	-	146,0	166,5	186,5	225,3	-	-
78%Ni	+20°C	27,1	-	39,5	51,1	64,7	78,4	126,7	142,6	165,1	194,8	229,3	248,4	-
	-160°C	25,2	-	37,5	52,7	67,1	79,1	127,6	-	167,5	193,5	228,4	250,0	-
50%Ni	+20°C	-	21,0	33,9	48,4	-	-	118,2	143,9	162,1	-	221,2	237,4	336,5
	-160°C	24,2	-	36,4	50,7	65,5	-	126,1	146,0	159,0	192,0	220,3	239,0	330,7

(*) Séance du 24 août 1959.
(1) J. VELDKAMP, *Z. Physik*, 77, 1932, p. 250.
(2) J. VELDKAMP, *Z. Physik*, 82, 1933, p. 776.
(3) A. H. BARNES, *Phys. Rev.*, 44, 1933, p. 141.
(4) T. HAYASI, *Sc. Rep. Tohoku Univ.*, 25, 1936, p. 606.
(5) W. BEEMAN et H. FRIEDMAN, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 392.
(6) V. HUGO SANNER, *Thèse*, Uppsalla, 1941.
(7) J. D. HANAWALT, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 399.
(8) J. D. HANAWALT, *Z. Physik*, 70, 1931, p. 293.
(9) W. SJOERSDMA, *Physica*, 4, 1937, p. 28.
(10) C. KURYLENKO, *J. Phys. Rad.*, 1, 1940, p. 189.
(11) S. AOYAMA et T. FUKUROY, *Sc. Rep. Tohoku Univ.*, 28, 1939-1940, p. 410.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire et phénomènes intermoléculaires des protons de l'acétylacétone*. Note de M. FRANCISCO JOSÉ BALTA CALLEJA, transmise par M. Francis Perrin.

Les travaux de Reeves ⁽¹⁾ et de M. et R. Freymann ⁽²⁾ ont montré la possibilité d'étudier, à l'aide de la résonance magnétique nucléaire, l'équilibre céto-énol de l'acétylacétone et les interactions moléculaires, avec le pyrrole notamment. Nous avons étendu l'étude aux solutions avec la pyridine, l'eau, le mélange pyridine + eau, et au composé minéral nitrate d'uranyle.

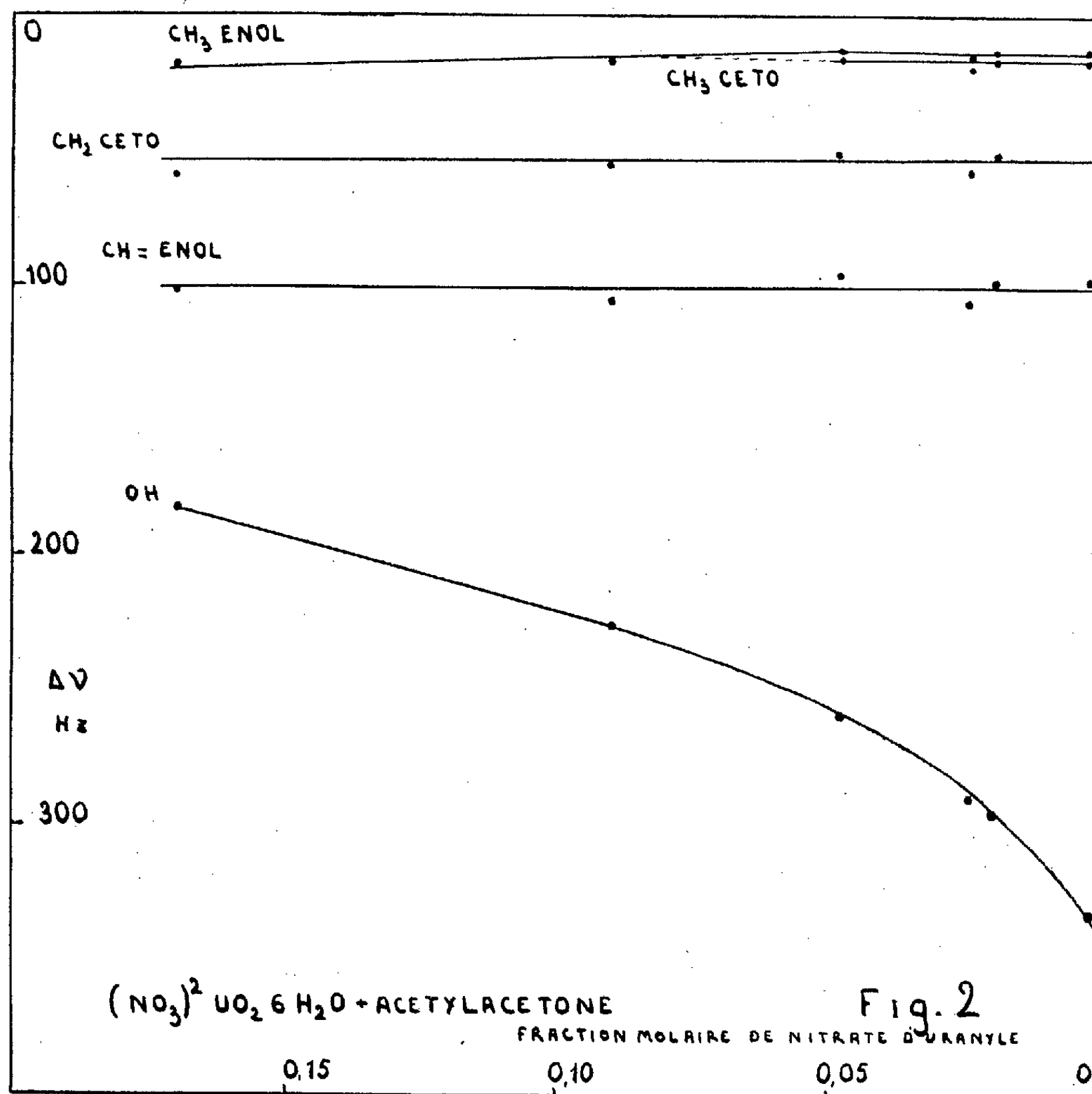
Les mesures ont été effectuées à 25 MHz (Trüb-Täuber) au moyen de la technique des bandes latérales et du tube tournant (boule sphérique),



en prenant comme repère interne le cyclohexane (5 %), à une température comprise entre 22 et 24° C.

En comparant les travaux de Reeves et de M. et R. Freymann sur le

pyrrole, nous avons observé que le premier prend comme repère le CH_3 énol de l'acétylacétone en supposant que celui-ci ne varie pas; mais dans la courbe de M. et R. Freymann on peut observer un net déplacement du groupe CH_3 énol vers les champs élevés. En faisant la correction correspondante sur la courbe de Reeves (compte tenu de la fréquence 40 MHz qu'il utilisait), nous obtenons pour les protons OH énol une droite dont



les points ne présentent aucun déplacement vers les champs faibles; ceci indique qu'il n'y a pas de complexation (par liaison hydrogène intermoléculaire) de OH de l'acétylacétone avec le pyrrole.

Les figures 1 et 2 montrent les déplacements $\Delta\nu$ en hertz vers les champs élevés de la raie correspondant aux protons OH de l'acétylacétone, avec divers solvants. En outre, dans la figure 1, sont représentées les positions des raies CH_3 énol, CH_3 céto, CH_2 céto, et $-\text{CH}=\text{énol}$, pour les mélanges acétylacétone + pyridine. Nous ne donnons pas leur représentation pour

l'eau et l'eau + pyridine car les courbes en question se confondent avec celles de la première.

1. Pour les mélanges *avec la pyridine pure*, il n'y a aucun effet, contrairement à ce qui se passe dans les mélanges alcool + pyridine ⁽³⁾. En effet, la position des raies ne varie pas; c'est le même résultat, pour OH, que celui de Reeves pour acétylacétone + pyrrole. (Cependant, étant donné la correction signalée plus haut, il y a un petit déplacement vers les champs élevés des raies α du pyrrole et de $\text{CH}=\text{énol}$.)

2. Avec l'eau on observe un effet de désassociation ⁽⁴⁾ et la courbe présente un palier. L'étude de cette désassociation est limitée par la formation de deux couches (impossibilité de dissoudre l'eau dans l'acétylacétone pour des concentrations supérieures à 10 %).

3. L'eau + pyridine montre un effet de désassociation beaucoup plus fort que pour l'eau seule. Le glissement des raies OH vers les champs élevés est presque linéaire. Il apparaît aussi ici une limitation, autour de 0,6 mole d'acétylacétone, due à la formation de deux couches.

4. Avec le nitrate d'uranyle, $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, on observe un glissement de la raie du proton du groupement OH vers les champs élevés. Ce glissement peut s'interpréter par un effet de désassociation; cependant, avant de pouvoir préciser, il faut effectuer une étude plus approfondie étant donné que cet effet peut être dû à un échange entre les molécules de l'eau de cristallisation du nitrate d'uranyle et le proton OH éno.

Dans la figure 2, on peut observer que les raies CH_2 céto et éno ne peuvent être distinguées à partir de 0,048 mol; cela est dû à l'élargissement de chacune des raies.

Enfin, nous avons remarqué que la largeur des raies des protons de groupements CH_2 céto, et $-\text{CH}=\text{énol}$ présente également un accroissement linéaire en fonction de la teneur en nitrate d'uranyle; pour OH, le problème est plus complexe.

(1) L. W. REEVES, *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 1357.

(2) M. et R. FREYMAN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 677.

(3) M. MARTIN et F. HERAIL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1994.

(4) G. MAVEL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1505.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par rayons X du système zirconium-hydrogène.*

Note (*) de MM. **LUCIEN ESPAGNO**, **PIERRE AZOU** et **PAUL BASTIEN**, présentée par M. Albert Portevin.

Nous avons repris par rayons X l'étude précédemment engagée en dilatométrie du système zirconium-hydrogène. Les recherches ont montré la variation du rapport axial c/a de la phase ϵ de Hägg, distincte de la phase δ . De plus, l'existence de la phase γ' signalée par Gulbransen, a été confirmée par la diffraction neutronique.

L'étude cristallographique originale du système zirconium-hydrogène a été faite par Hägg ⁽¹⁾ en 1931. Ce travail a été repris par de nombreux auteurs [(2) à (7)] et certaines de leurs conclusions semblent contradictoires. Ainsi Gulbransen retrouve deux hydrures d'Hägg : δ cubique à faces centrées et ϵ tétragonal, alors que Vaughan et Bridge estiment qu'on passe régulièrement de δ cubique à ϵ tétragonal par variation du rapport axial de 1 à 0,90.

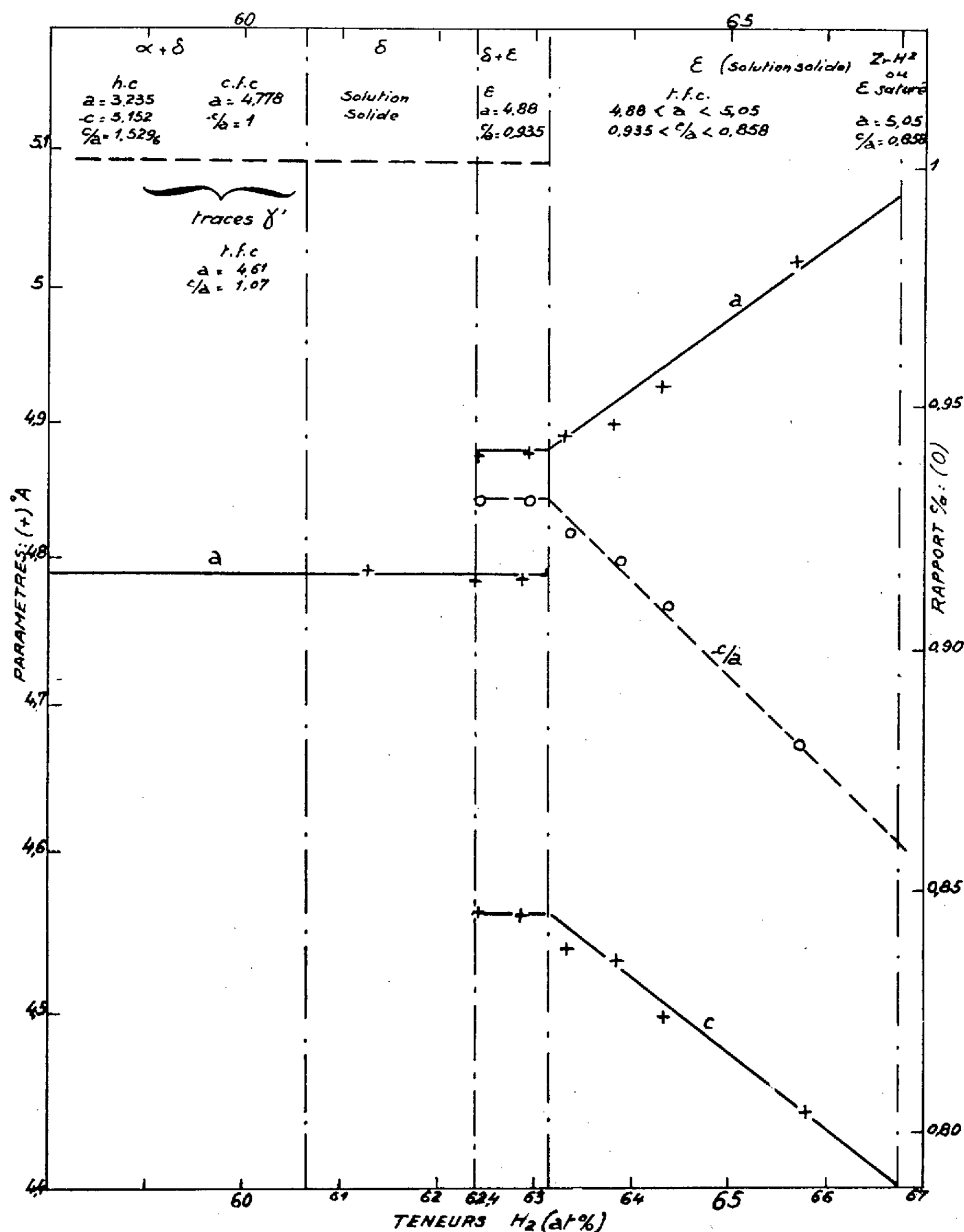
Pour tracer la partie du diagramme zirconium-hydrogène située à la température ambiante, il est indispensable de savoir si l'on a une seule phase hydrure δ avec une solution solide s'étendant jusqu'à 66,6 at. %, ou si l'on a un domaine biphasé $\delta + \epsilon$ entouré de deux solutions solides d'hydrogène : l'une dans δ , l'autre dans ϵ . L'hydrure ZrH_2 apparaîtrait alors comme ϵ saturé en hydrogène, hypothèse que nous avons vérifiée expérimentalement.

A cet effet, nous avons utilisé un diffractomètre à compteur, équipé d'un monochromateur. Contrairement aux auteurs précédents, nous avons opéré par réflexion sur des échantillons massifs. La surface plane de nos éprouvettes de dilatométrie ⁽⁸⁾, ⁽⁹⁾ est soigneusement polie mécaniquement et par attaque fluorhydrique avant observation micrographique. Cette surface convient également pour l'examen en rayons X, car les éprouvettes, initialement refondues à l'arc, présentent un grain fin désorienté.

La figure 1 résume nos résultats; dans sa partie supérieure, nous avons porté la succession des phases rencontrées et leurs paramètres de maille que nous avons mesurés en observant des raies en retour. Cette mesure nous a paru utile, car la présence d'impuretés dans le zirconium utilisé, modifie sensiblement les paramètres de maille du métal sans hydrogène, comme l'ont signalé de nombreux auteurs ⁽¹⁰⁾, ⁽¹¹⁾.

A 62,4 at. %, la raie représentative de la famille des plans (200) de la phase δ s'affaiblit et il apparaît deux raies nouvelles (200) ou (020) et (002) de la phase ϵ tétragonale. Jusqu'à 63,2 at. %, ces dernières raies se renforcent mais restent équidistantes. Elles s'écartent l'une de l'autre à partir de 63,2 at. %. Ainsi, en accord avec Gulbransen, il y a deux phases hydrures, mais cet auteur n'a pas signalé, à notre connaissance, la variation du rapport axial c/a de la phase ϵ . D'autre part, si le rapport axial c/a de

la phase ε tétragonale varie bien régulièrement avec la teneur en hydrogène, comme l'ont indiqué Vaughan et Bridge, par contre, nos résultats infirment que δ et ε soient une même phase car, lorsque ε apparaît, la valeur du rapport c/a de cette phase est égal à 0,935 et non à 1.



On peut tirer plusieurs conclusions de nos mesures du paramètre de maille. Nous avons antérieurement mis en évidence la variation linéaire du volume spécifique du métal en fonction de la quantité d'hydrogène

absorbée, résultat déduit de mesures de densité à la balance hydrostatique ⁽¹²⁾. Le calcul du volume spécifique du métal supposé pur (masse atomique 91,22) et de la phase δ à partir de nos mesures du paramètre de la maille, conduit aux mêmes résultats comme l'indique le tableau ci-dessous.

Phases en présence.	Volume spécifique (cm ³ /g)	
	calculé.	mesuré.
Métal sans hydrogène titrant 99,7 % Zr.....	0,1540	0,1535
Hydruure δ à 60,5 at. %.....	0,1771	0,1765
Variation relative du volume spécifique (%)..	14,93 \pm 0,15	14,95 \pm 0,10

De plus, dans l'hydruure ZrH₂ la concentration en protons est très importante puisque la distance moyenne des atomes d'hydrogène est de 2,7 Å contre 3,9 Å dans l'hydrogène liquide. L'idée d'utiliser ZrH₂ comme ralentisseur solide de neutrons trouve là sa justification, si l'on ne perd pas de vue que le zirconium présente une faible section de capture aux neutrons lents.

L'existence, dans le domaine $\alpha + \delta$, d'une phase γ' tétragonale, avec un rapport axial c/a supérieur à 1, signalée sous forme de traces par Gulbransen, est également établie par nos essais. Nous l'avons retrouvée, en effet, par rayons X en même temps et indépendamment d'un autre auteur ⁽¹³⁾. Cette phase se présente sous forme de traces, avec un maximum autour de 60 at %. Nous avons exclu l'hypothèse d'une pollution de surface par l'oxygène ou l'azote, en faisant une diffraction neutronique sur un échantillon massif ⁽¹⁴⁾. On retrouve, par cette méthode, un pic correspondant à la raie (111) la plus intense de la phase γ' dans le diagramme de rayons X. Nous poursuivons actuellement l'étude de cette phase, probablement en relation avec l'anomalie dilatométrique que nous avons signalée antérieurement ⁽⁸⁾.

(*) Séance du 21 septembre 1959.

(1) G. HÄGG, *Z. Phys. Chem.*, 11B, 1931, p. 443.

(2) J. FITZWILLAM, A. KAUFMANN et C. SQUIRE, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 678.

(3) E. RUNDLE, G. SHULL et O. WOLLAN, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 22.

(4) A. GULBRANSEN et F. ANDREW, *J. Electrochem. Soc.*, 101, 1954, p. 474.

(5) A. VAUGHAN et R. BRIDGE, *Trans. A.I.M.E.*, 206, 1956, p. 528.

(6) L. YAKEL, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 46.

(7) V. SOFYINA, N. AZRKH et N. ORLOVA, *Kristallographie (U.R.S.S.)*, 3, 1958, p. 539.

(8) L. ESPAGNO, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1199.

(9) L. ESPAGNO, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2003.

(10) R. B. RUSSEL, *J. Metals*, 200, 1954, p. 1045.

(11) R. M. TRECO, *Trans. A.I.M.E.*, 197, 1953, p. 344.

(12) L. ESPAGNO, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 83.

(13) D. WHITWHAM, Communication orale.

(14) Expérience conduite à Saclay en collaboration avec M. Meriel.

(Centre de Recherches de Physique des Métaux de l'École Centrale des Arts et Manufactures.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude de l'évolution thermique du sulfate de zinc heptahydraté.* Note (*) de M. BUI-NAM, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude de la décomposition de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par les méthodes de l'analyse thermique pondérale (ATP) et différentielle (ATD) nous a permis de mettre en évidence la formation de nouveaux sulfates. Les deux courbes d'ATP et d'ATD sont enregistrées simultanément à partir d'une même prise d'essai, grâce à une thermobalance spéciale récemment mise au point ⁽¹⁾. Les conclusions qu'on peut tirer de leur comparaison sont

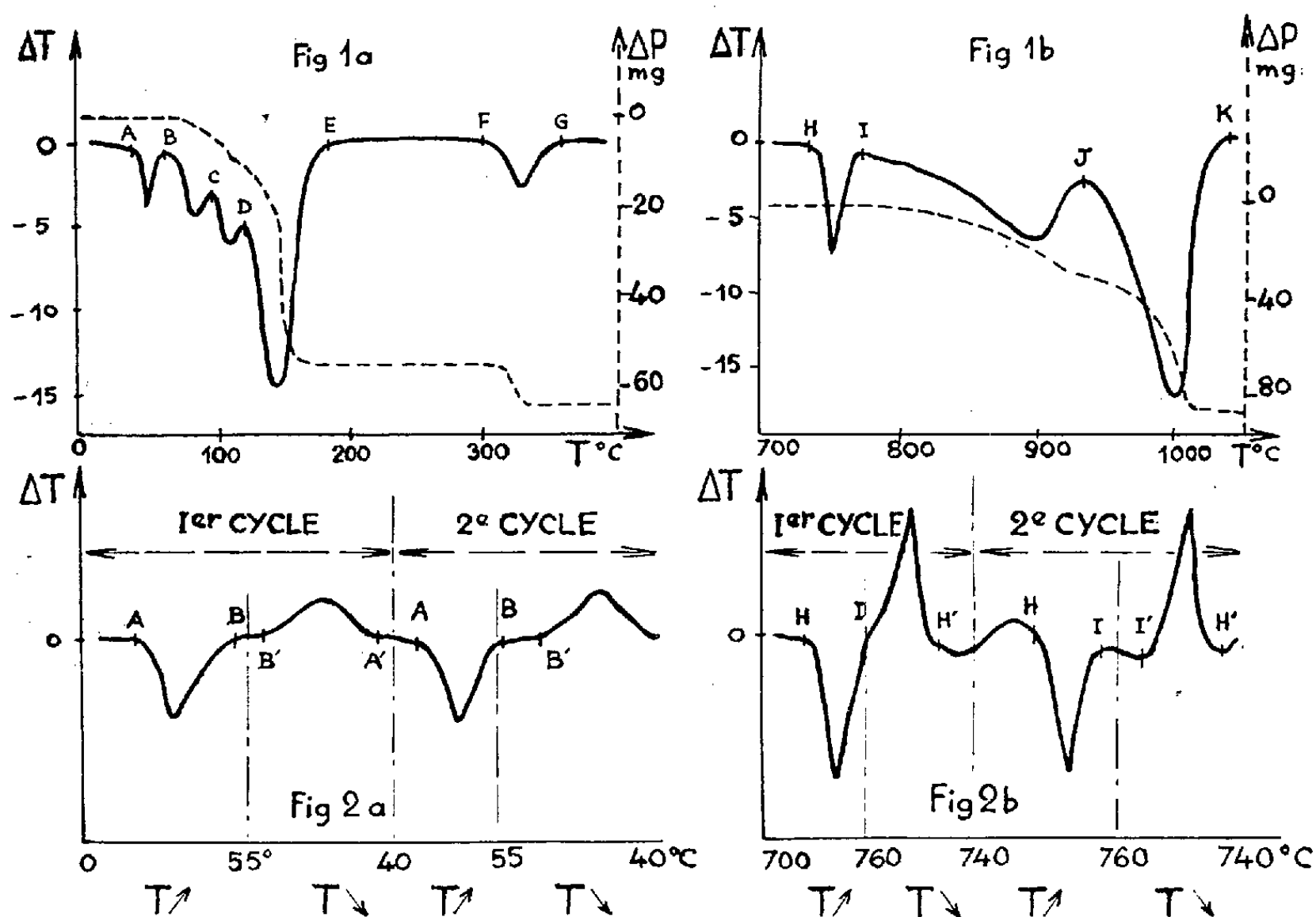


Fig. 1a. — Prise d'essai 0,153 g $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 1b. — Prise d'essai 0,178 g SO_4Zn .

Fig. 2a. — Réversibilité du crochet AB.

Fig. 2b. — Réversibilité du crochet HI.

évidemment beaucoup plus rigoureuses que si l'on réalise les deux types d'analyses avec des installations indépendantes.

La figure 1a représente les courbes obtenues lorsque 153 mg de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sont portés progressivement à 350 $^{\circ}\text{C}$ à raison de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{mn}$. A 45 $^{\circ}$ apparaît sur la courbe thermodifférentielle un premier crochet endothermique AB alors que la courbe thermopondérale n'accuse aucune variation de poids. Un diagramme Debye-Scherrer réalisé, après refroidissement, sur le produit obtenu en B n'indique pas de modification de

structure. Il se forme donc à 45° une nouvelle phase solide dont le contenu énergétique est supérieur à celui du sulfate initial. Cette transformation allotropique est réversible comme le montre la courbe différentielle de la figure 2 *a* obtenue par chauffages et refroidissements successifs. La réversibilité de la réaction explique que nous n'ayons pas pu déterminer la structure de cette phase transitoire. Au point C, se forme un hexahydrate que nous avons caractérisé par son diagramme de rayons X. La déshydratation se poursuit ensuite pour donner, au point D, un pentahydrate et au point E un monohydrate stable de 150 à 300° C jusqu'au point F de la courbe. Le départ de la dernière molécule d'eau s'effectue entre F et G, le domaine de stabilité de Zn SO_4 s'étendant de G à H (350 - 740°).

Les courbes de la figure 1 *b* ont été réalisées à partir d'une prise d'essai de 178 mg de sulfate anhydre, de façon à enregistrer des quantités de chaleur et des variations de poids assez importantes. Le crochet HI, dont la forme rappelle celle du premier crochet AB, provient aussi d'une transformation allotropique réversible (fig. 2 *b*). La décomposition du sulfate anhydre se fait en deux phases : le crochet IJ correspond à la formation d'un sulfate basique dont nous avons pu déterminer la composition à la fois par interprétation de la courbe thermopondérale et par analyse chimique. Les résultats donnés par les deux méthodes sont en accord parfait : le produit obtenu au point J contient les $2/3$ du SO_3 total du sulfate anhydre, ce qui nous a conduit à lui attribuer la formule $3\text{ZnO}, 2\text{SO}_3$; enfin la décomposition est totale au point K où apparaît un oxyde ZnO isostructural de la zincite.

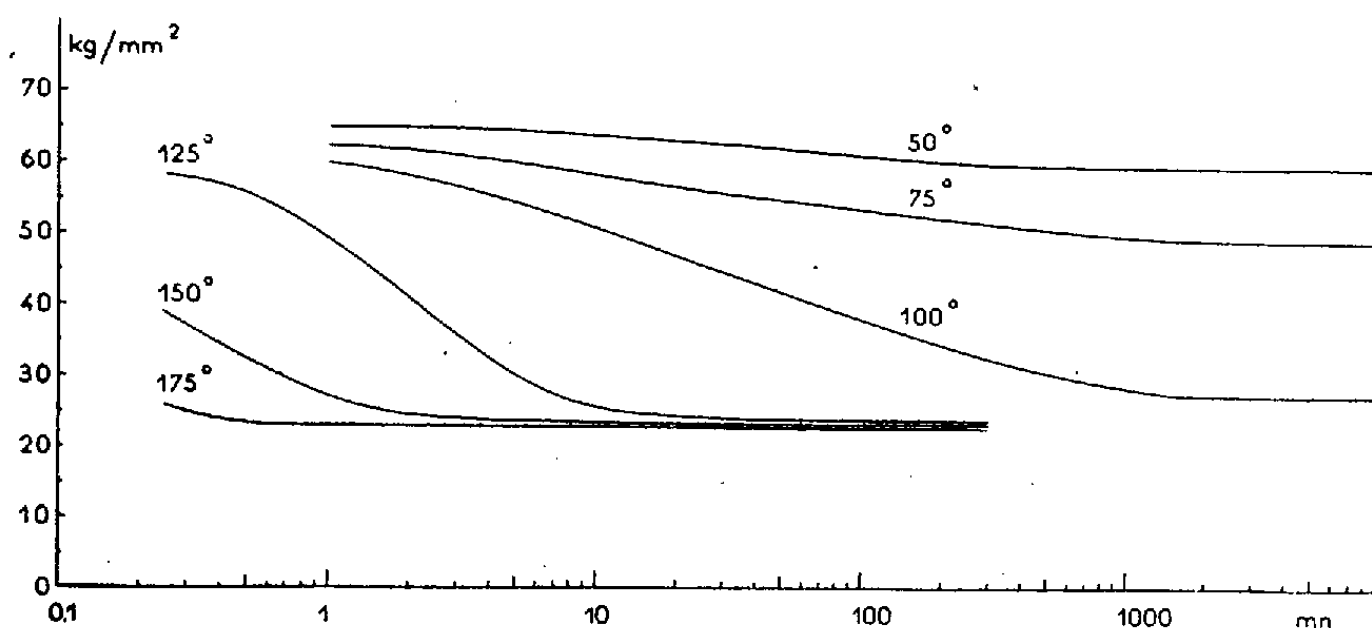
En résumé, l'étude des courbes de décomposition thermique du sulfate de zinc heptahydraté nous a montré l'existence de deux transformations allotropiques et nous a permis de déterminer un sulfate pentahydraté et un sulfate basique $3\text{ZnO}, 2\text{SO}_3$, qui, à notre connaissance, n'avaient jamais été décrits.

(*) Séance du 21 septembre 1959.

(1) J. PAPAILHAU, *Appareil d'analyses thermiques différentielles et pondérales simultanées*, Brevet C. N. R. S.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Quelques observations sur les phénomènes de réversion dans l'alliage Al-Zn à 10 % de zinc. Influence d'un écrouissage sur la décomposition de la solution solide obtenue par réversion.* Note de M. **RENÉ GRAF**, transmise par M. Maurice Roy.

Des effets de réversion ayant été mis en évidence aux températures de l'ordre de 200° ⁽¹⁾, ⁽²⁾, nous avons étudié systématiquement le comportement de l'alliage Al-Zn 10 %, complètement vieilli à la température ordinaire, lorsqu'on le soumet à des traitements isothermes, effectués à des températures s'échelonnant entre 50 et 200° . La figure montre les courbes de dureté obtenues.



La dureté baisse relativement peu entre 50 et 75° . La diffusion centrale des rayons X montre qu'après 24 h à ces températures l'alliage contient toujours des zones, identiques à celles qui se forment à la température ordinaire, bien que légèrement plus grandes : à 75° par exemple, le diamètre moyen des zones est de 110 \AA . A 100° la dureté baisse notablement et atteint vers 24 h la valeur de 26 kg/mm^2 , comparable à la dureté après trempe. La diffusion centrale est nulle dès quelques heures à 100° : on provoque donc la dissolution des zones de pré-précipitation. Comme aucune précipitation n'est décelable dans cet état, l'alliage est une solution solide désordonnée et le traitement constitue une réversion. Le même phénomène se produit aux températures plus élevées, mais la durée nécessaire pour obtenir la réversion complète diminue rapidement lorsque la température augmente : c'est ainsi qu'il suffit d'environ 1 h à 125° , 5 mn à 150° ou 30 s à 175° pour que la dureté tombe à 23 kg/mm^2 . Le traitement de 15 s à 200° appliqué précédemment ⁽¹⁾ n'est pas à proprement parler une réversion, puisque cette température se trouve au-dessus de la limite de solubilité pour la concentration en zinc de 10 %. Dans l'alliage considéré, les phénomènes de réversion se manifestent donc à partir de 100° environ.

Au-dessous de cette température il se produit une certaine réorganisation des zones, mais on reste dans le domaine de la pré-précipitation.

Les courbes de dureté permettent de calculer la chaleur d'activation liée à la réversion : entre 125 et 150° on trouve une valeur moyenne de 28 kcal/mole. Celle-ci est très voisine de la chaleur d'activation liée à la diffusion du zinc dans l'aluminium ⁽³⁾ et cette concordance vient à l'appui de l'hypothèse que la dispersion des zones s'effectue par le mécanisme normal de diffusion.

Il faut noter que la durée du traitement de réversion n'est pas critique, contrairement au cas de l'alliage Al-Cu 4 % ⁽⁴⁾. Cette observation peut être rapprochée du fait que le durcissement des alliages Al-Zn est particulièrement simple : il n'apparaît aucune phase intermédiaire au cours de la précipitation ⁽⁵⁾.

L'alliage réverti est une solution solide sursaturée, qui durcit à la température ordinaire, mais avec une lenteur extrême : après une réversion de 5 mn à 150° il faut environ 600 h pour atteindre 27 kg/mm². Ce durcissement est du même ordre que celui qu'on observe après de courts traitements de mise en solution à basse température ⁽²⁾. Mais nos résultats montrent que, contrairement à ce qui se produit par exemple à 200°, l'évolution du durcissement est indépendante de la durée du traitement de réversion.

Le traitement de réversion appliqué à l'alliage Al-Zn 10 % permet donc de disposer pendant plusieurs jours d'une solution solide sursaturée complètement désordonnée, et il nous a paru intéressant d'examiner l'influence d'un écrouissage sur une telle solution solide. Une étude analogue avait été faite sur l'alliage Al-Cu 4 % ⁽⁴⁾. Mais l'écrouissage était appliqué immédiatement après trempe et il fallait opérer avec de l'azote liquide pour éviter le durcissement naturel. De plus, dans l'alliage Al-Cu les zones de pré-précipitation ne sont décelables que sur des monocristaux. Le cas de l'alliage réverti Al-Zn se présente donc dans des conditions particulièrement favorables. L'écrouissage est effectué par laminage, après un traitement de réversion de 30 s à 175°.

La diffusion centrale des rayons X montre que l'écrouissage provoque le rassemblement des atomes de zinc en zones, analogues à celles qui se forment par vieillissement après trempe. Chaque zone se compose d'un noyau sphérique d'atomes de zinc, entouré d'une auréole concentrique d'atomes d'aluminium, et la pente externe de l'anneau de diffusion permet de calculer le rayon de giration r du noyau ⁽⁶⁾. Le tableau suivant donne les valeurs obtenues pour divers taux d'écrouissage, les mesures étant

Taux de laminage (%).....	0.	20.	43.	65.	93.
Rayon de giration du noyau (Å) {					
r_{\parallel}	—	—	8,6	10,3	12,4
r_{\perp}	6,3	7,1	8,6	10,3	11,8
Rayon moyen de la zone (Å) {					
R_{\parallel}	—	—	34	38	58
R_{\perp}	21	26	29	31	43

effectuées parallèlement et transversalement à la direction de laminage, avec la tôle disposée normalement au faisceau de rayons X. Il donne également le rayon moyen R de la zone, calculé d'après le diamètre de l'anneau de diffusion.

Les zones sont d'autant plus grandes que le taux d'écrouissage est plus élevé et le rayon de giration du noyau se rapproche de la valeur $13,8 \text{ \AA}$ obtenue par vieillissement après trempe. De plus, le noyau est en général sphérique, sauf pour les très forts écrouissages, où il devient légèrement ellipsoïdal. En écrouissant un alliage qui contient déjà des zones, le noyau des zones est nettement ellipsoïdal ⁽¹⁾ : avec un laminage de 50 % par exemple, nous avons trouvé pour rayons de giration $r_{\parallel} = 14,3 \text{ \AA}$ et $r_{\perp} = 13,0 \text{ \AA}$. Il est probable que lorsqu'on écrouit la solution solide désordonnée, les zones se forment très rapidement, par exemple dans le quart d'heure suivant. Pour les très forts écrouissages, où l'opération de laminage peut durer 5 mn, les zones qui se développent pendant ce temps sont déformées par les dernières passes, d'où un léger allongement du noyau dans le sens du laminage. Cette anisotropie affecte également le rayon moyen de la zone et l'ellipticité correspondante est plus forte que pour le noyau. Cela semble indiquer que la déformation est particulièrement importante pour la coquille appauvrie. Il est également possible que cette observation traduise une certaine anisotropie de la vitesse de diffusion du zinc. Ces résultats confirment clairement ceux déjà obtenus sur les alliages Al-Cu, tout en présentant quelques aspects particuliers, dus à la forme différente des zones de pré-précipitation.

(1) R. GRAF, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2834.

(2) R. GRAF, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1544.

(3) A. H. BEERWALD, *Z. Elektrochem.*, 45, 1939, p. 789.

(4) R. GRAF, *Thèse*, Paris, 1955; *Publ. Sc. Tech. Minist. Air*, n° 315.

(5) A. GUINIER, *Mesures*, 11, 1946, p. 382.

(6) C. B. WALKER et A. GUINIER, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 568.

(7) J. P. JAN, *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 1291.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la conductibilité électrique à basse température du zirconium de zone fondue.* Note (*) de MM. **LOUIS RENUCCI**, **JEAN-PAUL LANGERON** et **PIERRE LEHR**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont montré, que le zirconium purifié par la méthode de la zone fondue recristallise à une température inférieure de 180° C à celle du métal de départ. Ils ont également mis en évidence une influence de la pureté sur l'évolution du métal à l'état recristallisé en phase α .

Notre étude a eu pour but de comparer à l'aide de mesures électriques à basses températures la restauration, la recristallisation et le comportement en phase α d'un zirconium préparé par la méthode Van Arkel, et d'un métal purifié par la méthode de la zone fondue ⁽¹⁾. Les mesures ont été faites à l'aide de l'appareil mis au point au Laboratoire par Caron ⁽²⁾.

Cet appareil permet d'obtenir le rapport $r = R_{H_2}/R_{N_2}$, où R_{H_2} et R_{N_2} sont respectivement les résistances d'une même éprouvette aux températures d'ébullition normale de l'hydrogène liquide (20,4° K) et de l'azote liquide (77,4° K). Le rapport r est déterminé avec une précision de 1 %. Lors du laminage il se crée des défauts physiques dans le métal, défauts qui font croître le rapport r , comme l'indique le tableau ci-dessous relatif au zirconium Van Arkel.

$\varepsilon = \frac{e - e_0}{e_0} \times 100 \dots \dots \dots$	65	75	80	95	98
$r = \frac{R_{H_2}}{R_{N_2}} \times 10^4 \dots \dots \dots$	2410	2680	2830	3480	3650

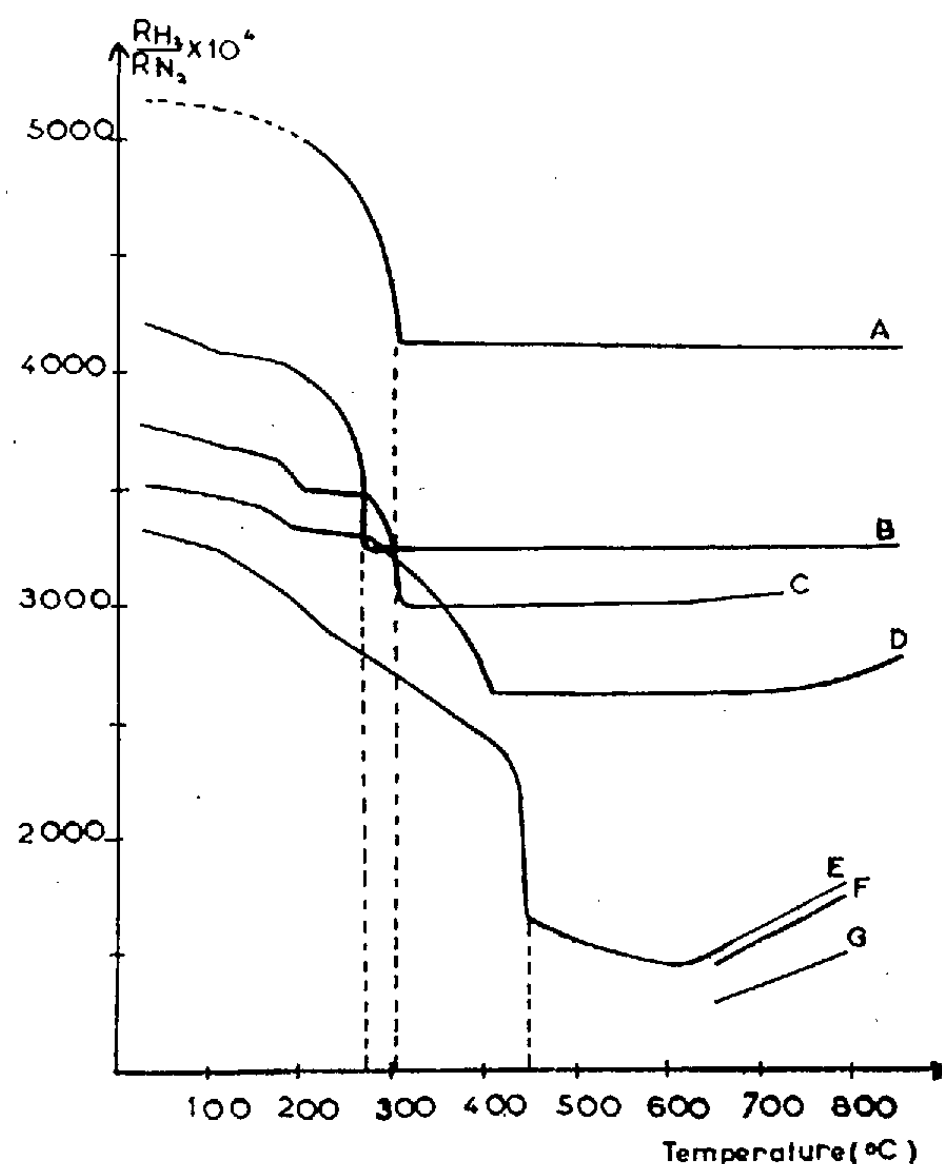
L'élimination de ces défauts a été étudiée en mesurant le rapport r pour chaque éprouvette après des recuits cumulatifs durant un temps constant (15 h 30 mn) à différentes températures : La figure 1 montre la variation de r dans ces conditions de recuit pour des séries d'éprouvettes de différentes puretés. Les courbes A, B, C, D correspondent au métal purifié par la méthode de la zone fondue ⁽¹⁾. Elles sont relatives à des séries d'éprouvettes découpées le long du barreau. L'ordre ci-dessus est celui du déplacement de la zone (A, tête; D, queue). Les courbes E, F, G sont relatives au matériau de départ (zirconium Van Arkel) que nous avons utilisé pour la purification par zone flottante.

Lors de la restauration, on notera entre 200 et 300° C, une légère inflexion sur la courbe E ainsi qu'un palier sur les courbes C et D. Ce palier se trouve compris entre 100 et 150° C sur la courbe B.

La température de recristallisation correspond à une chute brusque de r ; elle varie peu pour des écrouissages compris entre 70 et 98 %. Elle est de 450° C pour le zirconium Van Arkel (E), de 305° C pour les éprouvettes A et C et même seulement de 270° C pour le métal le plus pur (B).

Les éprouvettes découpées en queue du barreau (D) possèdent un très fort gradient d'impuretés. La recristallisation commence à l'extrémité la plus pure de l'éprouvette à 310°C pour se terminer à 400°C à l'autre extrémité.

Tous ces résultats ont été confirmés par la micrographie. La purification du métal en certaines impuretés par la méthode de la zone fondue (880 à 8.10^{-6} de fer) conduit donc à un abaissement de la température de recristallisation pouvant atteindre 180°C .



Les valeurs relativement élevées du rapport r dans le cas du zirconium de zone fondue sont dues à la présence d'oxygène introduit lors de la fusion sous vide. Treco ⁽³⁾ a montré que cet élément en solution solide élève considérablement la résistivité du zirconium même à la température ambiante. Le classement des courbes montre donc, conformément au diagramme d'équilibre, la migration de l'oxygène en tête du barreau.

Le zirconium purifié par zone fondue ne présente aucune évolution du rapport r après recristallisation. Par contre, sur le métal impur (E), on peut distinguer deux étapes. Entre 450 et 600°C , l'abaissement du rapport r décèle un perfectionnement du réseau qui s'accompagne d'une très légère croissance des grains. A partir de 600°C et jusqu'en haut de la phase α , se produit une remontée du rapport r . Cette remontée déjà observée par Caron ⁽²⁾ dans le cas d'un aluminium impur, est due à la présence d'une seconde phase. Une certaine quantité de précipité est mise en solution à haute température conformément au diagramme d'équilibre. Lors du

refroidissement à 150°/h, une partie du fer reste en solution solide, qui se trouve, de ce fait, sursaturée. Un recuit prolongé (48 h) à une température inférieure ne permet pas un retour à la valeur de r correspondant à un traitement effectué préalablement à cette température.

Une dispersion importante des résultats a été observée à l'état recristallisé sur la première série d'éprouvettes.

Entre deux éprouvettes données ayant subi les mêmes traitements antérieurs, l'écart entre les valeurs de r reste constant en grandeur et en signe au cours des recuits successifs. Cette anomalie peut atteindre 10 % de la valeur moyenne; elle n'est pas due à un défaut de reproductibilité des mesures ou des traitements subis, mais à une différence de texture entre les éprouvettes d'une même série. Cette différence est due à la grande dimension des grains α du barreau Van Arkel de départ. Pour nous en assurer, nous avons fait subir au métal brut de dépôt un traitement de recristallisation à 700° C après trempe de β ce qui conduit à un échantillon à grain fin, statistiquement isotrope ⁽⁴⁾. Puis après laminage d'environ 80 %, nous avons découpé deux séries d'éprouvettes parallèlement et perpendiculairement à la direction de laminage auxquelles correspondent respectivement les courbes F et G obtenues pour des recuits cumulatifs au-dessus de 600° C. On constate alors dans chacune des deux séries, une disparition totale de la dispersion sur les valeurs de r .

L'existence d'une différence systématique entre ces valeurs est visible sur les courbes : les éprouvettes découpées parallèlement à la direction de laminage (F) qui ont à l'état recristallisé leur axe parallèle à la direction cristallographique $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, conduisent à un rapport r supérieur de 14 % au rapport r correspondant aux éprouvettes découpées perpendiculairement à la direction de laminage (G) et dont les axes font avec l'axe cristallographique c un angle de 50° environ ⁽⁵⁾. Le rapport r est donc le plus élevé suivant les directions du plan de base de l'hexagone.

(*) Séance du 21 septembre 1959.

(1) J. P. LANGERON, P. LEHR, Ph. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 35.

(2) M. CARON, *Thèse*, Paris, 1955.

(3) R. M. TRECO, *Symposium A.S.M., Zirconium and Zirconium Alloys*, Cleveland, 1953.

(4) J. P. LANGERON et P. LEHR, *Revue de Métallurgie* 55, 1958, p. 901.

(5) J. H. KEELER, W. R. HIBBARD Jr. et B. F. DECKER, *J. Metals* 5, 1953, p. 932.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les polyphosphates de calcium*. Note de
M^{lles} CLAUDINE MORIN, MARIE-PAULE DUBOST et M. ANDRÉ BOULLÉ,
transmise par M. Georges Chaudron.

Des mélanges provenant de chauffages du monophosphate $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$ à diverses températures, il a été isolé à l'état pur et analysé : le diphosphate $\text{HCa}_{3/2}\text{P}_2\text{O}_7$, le polyphosphate A — déjà caractérisés par nous à l'aide de leurs diagrammes X — et le triphosphate $\text{HCa}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$.

La déshydratation des monophosphates $\text{M}(\text{PO}_4\text{H}_2)_n$ (n étant la valence du métal M) donne lieu à la formation de mélanges de polyphosphates dont la composition est complexe et dépend de différents facteurs. Seul H_2NaPO_4 permet de préparer par chauffage un diphosphate pur $\text{H}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, alors qu'au début du chauffage à l'air de H_2KPO_4 il se forme : $\text{H}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ et à plus haute température le polyphosphate de Kurrol. Pour tous ces corps le rapport $R = \text{M}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1$ comme pour le monophosphate initial.

La déshydratation de $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$ a été étudiée par nous ⁽¹⁾, ⁽²⁾ et par Hill ⁽³⁾, Bale ⁽⁴⁾, Mac Intosh ⁽⁵⁾, Thilo ⁽⁶⁾.

En effectuant le chauffage à 270-280° dans un courant de vapeur d'eau, Hill obtient un mélange riche en $\text{H}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, composé dont il donne le diagramme X.

En opérant au contraire dans le vide à 220-260° pour éliminer rapidement la vapeur d'eau dégagée, il apparaît uniquement une phase amorphe d'après l'examen au microscope; sur les diagrammes X nous observons seulement la disparition progressive des raies du monophosphate initial, qui est totale pour un produit chauffé à poids constant à 400° (perte, 13,85 %; perte théorique, 15,38 %). La chromatographie effectuée sur la fraction soluble indique la présence d'une série continue de polyphosphates depuis le diphosphate.

La composition des mélanges ne dépend pas seulement de l'humidité de l'atmosphère, mais aussi de la température et du temps de chauffage ainsi que de la masse de monophosphate mise en jeu. Nous avons opéré sur 3,5 g de produit maintenu 1 h aux températures suivantes : 240, 280 et 310°, dans une atmosphère dont l'humidité n'est due qu'à la déshydratation.

a. A 240° ($p = 7,85\%$) il se forme simultanément une phase amorphe et deux phases cristallisées; le dépouillement des diagrammes X permet d'identifier $\text{H}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ et $\text{HCa}_{3/2}\text{P}_2\text{O}_7$. Ce dernier composé n'est autre que le diphosphate β très peu soluble, constituant principal du produit d'évolution thermique du diphosphate α ($R = 1,37$) que nous avons préparé antérieurement ⁽⁷⁾ par action de $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ sur CaCO_3 . L'épuisement par l'eau du mélange provenant du monophosphate permet d'éliminer la

phase amorphe et $\text{H}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, et d'isoler le diphosphate β . L'analyse chimique de quatre échantillons donne pour R les valeurs : 1,52, 1,52, 1,46 et 1,46; moyenne : 1,49 et une perte au feu $p = 4,9 \%$ (perte théorique : 3,83 %); la chromatographie effectuée dans des conditions qui seront précisées ci-dessous (§ b) indique uniquement la présence de l'anion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. On peut donc lui attribuer la formule $\text{HCa}_{3/2}\text{P}_2\text{O}_7$.

Rappelons que Basset ⁽⁸⁾ a mis en évidence, lors du chauffage rapide de l'hydrate $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ la coexistence à 152° de trois phases solides : $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$ ($R=1$) et (HCaPO_4) ($R=2$) mouillées par une phase sirupeuse très acide ($R=0,27$).

Ainsi le chauffage d'un produit initial pour lequel $R = R_0$ aboutit à la formation d'un mélange dont certains constituants sont caractérisés par des valeurs de $R \neq R_0$. Cette observation déjà faite au sujet des diphosphates α ($R = 1,37$) et β ($R = 1,5$) nous permet d'interpréter les résultats de nos analyses; ainsi s'explique dans le cas du monophosphate $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$ ($R = 1$) que deux diphosphates cristallisés $\text{H}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ ($R=1$) et $\text{HCa}_{3/2}\text{P}_2\text{O}_7$ ($R = 1,5$) prennent naissance ainsi qu'une phase amorphe pour laquelle nécessairement $R < 1$.

La considération de la valeur exacte du rapport R pour le monophosphate nous a permis également de préciser les conditions favorables à la formation, soit du nouveau diphosphate $\text{HCa}_{3/2}\text{P}_2\text{O}_7$, soit du diphosphate $\text{H}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ de Hill. Nous avons remarqué, en effet, d'après les résultats des analyses de cet auteur, que $\text{H}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ s'obtenait plus facilement lorsque $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$ était légèrement acide ($R = 0,93$ ou $0,98$); dans nos expériences au contraire $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$ est légèrement basique ($R = 1,04$). Pour confirmer cette observation l'essai suivant a été réalisé, il nous a fourni du diphosphate $\text{H}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, pur d'après les chromatogrammes et les analyses chimiques. Le monophosphate $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$ préalablement mouillé de H_3PO_4 est porté à 240° durant 1 h, puis le produit est lavé à l'acétone pour éliminer totalement la liqueur acide qui l'imprègne. Thilo arrive au même résultat en chauffant à 200° un mélange de H_3PO_4 en excès et de CaCO_3 tel que $R = 0,25$.

b. A 280° ($p = 10,65 \%$) un nouveau composé apparaît, le triphosphate $\text{HCa}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ décelé en plus des deux diphosphates précédents par la chromatographie réalisée dans les conditions suivantes : l'échantillon est dissous dans HCl de concentration convenable, le calcium est ensuite précipité par additions successives d'oxalate de sodium et de soude; toutes ces opérations étant effectuées rapidement et à froid.

L'isolement du triphosphate a été plus aisé à partir du produit trempé à 345° au cours du chauffage (à $150^\circ/\text{h}$) de $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$. Il suffit d'éliminer : 1° les sels solubles $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$ restant, $\text{H}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ et la phase amorphe par lavage à l'eau; 2° $\text{HCa}_{3/2}\text{P}_2\text{O}_7$ par lavage à $\text{HCl N}/10$. Il reste alors le triphosphate, pur d'après les analyses chromatographique et chimique ($R = 1,33$); son diagramme X est celui de « l'hexaphosphate » $\text{H}_2\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{20}$.

signalé par Hill qui envisageait la possibilité d'être en présence du triphosphate. Le nouveau composé $\text{HCa}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ est stable jusqu'à 500° d'après l'examen des courbes de thermobalance et des diagrammes X.

c. A 310° ($p = 13,5\%$) le mélange contient une phase amorphe ($R < 1$), du triphosphate ($R = 1,33$) et un polyphosphate qui a été isolé après dissolution : de la phase amorphe dans l'eau, puis du triphosphate dans HCl N . Le polyphosphate est celui caractérisé autrefois par l'un de nous à l'aide de son diagramme X : variété A; Bale l'a désigné depuis par γ . Son analyse indique qu'il est sensiblement anhydre et que $R \neq 1$ (0,97).

En résumé le monophosphate $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$ ($R = 1$) donne naissance par déshydratation à des mélanges contenant :

1° toujours une phase amorphe $R \leq 1$ formée de polyphosphates de longueur de chaîne variable depuis les diphosphates;

2° des composés définis cristallisés qui, au cours de chauffages à l'air, apparaissent dans l'ordre suivant lorsque la température croît : les diphosphates $\text{H}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ ($R = 1$) et $\text{HCa}_{3/2}\text{P}_2\text{O}_7$ ($R = 1,5$), le triphosphate $\text{HCa}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($R = 1,33$), le polyphosphate A (ou γ) ($R = 1$); leurs distances réticulaires ont déjà été publiées.

Nous avons séparé tous ces composés à l'état pur et établi la formule des trois derniers; l'étude de leur évolution thermique fera l'objet d'une publication ultérieure.

(¹) A. BOULLÉ, *Ann. Chim.*, 11^e série, 17, 1942, p. 213-267; *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1434.

(²) M. P. DUBOST, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 810-815.

(³) W. L. HILL, J. B. HENDRICKS, E. J. FOX et J. G. CADY, *Ind. Eng. Chem.*, 39, n° 12, 1947, p. 1667-1672.

(⁴) W. F. BALE, J. F. BONNER, H. C. HODGE, H. ADLER, A. R. WREATH et R. BELL, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17, 1945, p. 491-495.

(⁵) A. O. MAC INTOSH et W. F. JABLONSKI, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 1424-1427.

(⁶) E. THILO et I. GRUNZE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 290, nos 5-6, 1957, p. 224-237.

(⁷) A. BOULLÉ et M. P. DUBOST, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1864.

(⁸) H. BASSET, *Z. anorg. allg. Chem.*, 59, n° 1, 1908, p. 1-55.

(Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence du Llandovery à faciès schisto-gréseux dans le Tafilalt (Maroc présaharien)*. Note (*) de MM. **JACQUES DESTOMBES**, **HENRI HOLLARD** et M^{lle} **SOLANGE WILLEFERT**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Le Llandovery inférieur et moyen à graptolites vient d'être découvert par l'un de nous (J. D.) à l'Ouest du Tafilalt s. s., au cours de son étude de l'Ordovicien du Sud marocain, dans les niveaux supérieurs de la série schisto-gréseuse attribuée jusqu'ici à l'Ordovicien (¹).

Le long de la piste Rissani-Alnif, sur le bord occidental de la plaine, au Tizi Ambed ($x = 590$; $y = 73$) au-dessus des grès ferrugineux à *Illænus* du Llandeilo, on peut en effet observer la série suivante :

1. Schistes siliceux blanc-rosé, jaunâtres ou brunâtres (120 m), avec trois niveaux à graptolites (dét. S. W.) :

a. *Climacograptus scalaris* var. *normalis* Lapw. (z. 15-19), *Cl. scalaris* var. *miserabilis* E. et W. (z. 14-17), cf. *Orthograptus truncatus* var. *pauperatus* E. et W. (z. 11-15) à une quarantaine de mètres de la base.

b. *Climacograptus medius* Tornq. (z. 16-19), *Cl. scalaris* var. *normalis* Lapw. (z. 15-19), cf. *Cl. rectangularis* Mac Coy (z. 16-19), à une vingtaine de mètres au-dessus de a.

c. *Climacograptus scalaris* var. *normalis* Lapw. (z. 15-19), *Orthograptus bellulus* Tornq. (z. 19-21), cf. *O. vesiculosus* var. *penna* Hopk. (z. 17-18), *Monograptus sandersoni* Lapw. (z. 18-19 a), *M. incommodus* Tornq. (z. 18-19 a), à 20 m au-dessus de b.

2. Grès siliceux micacés en plaquettes contournées, puis grès blanc-jaunâtre, sableux et grossiers (120 m), avec deux niveaux fossilifères :

d. *Climacograptus scalaris* var. *normalis* Lapw. (z. 15-19), cf. *Orthograptus vesiculosus* var. *penna* Hopk. (z. 17-18), à une trentaine de mètres au-dessus de la base du faciès gréseux.

e. *Glyptograptus tamariscus* Nich. (z. 18-21), cf. *Glyptograptus tamariscus* var. *incertus* E. et W. (z. 20-21) à 70 m au-dessus de d.

3. Grès siliceux jaunâtre, très fins, à patine noire caractéristique, ayant livré :

f. *Monograptus nobilis* Tornq. (z. 19), *M. nankingensis* Hsü (z. 19-21), *M. concinnus* Lapw. (z. 19-21), *M. clingani* Carr. (z. 19-20), cf. *M. sedgwickii* Port. (z. 20-21), *Orthograptus insectiformis* Nich. (z. 19-20).

Si l'on se réfère aux zones de Miss Elles le niveau a appartient à la base du Llandovery inf.; b, c, d au Llandovery inf., tandis que e et f datent le Llandovery moyen.

On observe une coupe à peu près identique avec les mêmes faunes, un peu plus au Nord-Est, sur le flanc sud du jebel bou Legroun ($x = 596$; $y = 84$).

40 km au Sud-Sud-Est, au jebel Amessoui, à 37 km à l'Ouest-Nord-Ouest de Taouz ($x = 598,9$; $y = 444,6$) sur les grès à *Calymene aragoi* d'âge Llandeilo supérieur ou Caradoc inférieur, un horizon de schistes siliceux en plaquettes, puissant d'une dizaine de mètres a fourni : *Climacograptus scalaris* var. *normalis* Lapw. (z. 15-19), *Cl. medius* Tornq. (z. 16-19), *Cl. rectangularis* Mac Coy (z. 16-19), caractérisant le Llandovery inf.

A ces schistes, très réduits ici, font suite vers le haut une centaine de mètres de grès siliceux et quartzites, puis des faciès plus argileux avec, à leur base : *Rastrites socialis* Tornq. (z. 20), *Rastrites richteri* Perner (z. 19-21), cf. *M. convolutus* Hissing (z. 20), *M. lobiferus* Mac Coy (z. 19-21), cf. *Glyptograptus tortithecatus* Hsü (z. 19-21), et à une dizaine de mètres plus haut : *Monograptus undulatus* E. et W. (z. 20-23), *M. runcinatus* Lapw. (z. 21-22) (fréquent), *M. nankingensis* Hsü (z. 19-21), *M. lobiferus* Mc Coy (z. 19-21), cf. *M. proteus* Barr. (z. 20-23), cf. *M. runcinatus* var. *pertinax* E. et W. (z. 22).

Il s'agit là de Llandovery sup. et l'intercalation grés-quartzitique ci-dessus, comprise entre le Llandovery inf. et le Llandovery sup., est l'équivalent des termes 2 et 3 de la coupe du Tizi Ambed.

Les schistes siliceux du Llandovery inférieur, présents à la base des trois coupes ci-dessus, occupent une aire limitée et offrent leur maximum d'épaisseur vers le Nord. Ils reposent en *discordance cartographique* sur divers termes de l'Ordovicien et sont d'autant plus épais qu'ils se trouvent sur des termes plus anciens de ce système.

Les grès du Llandovery moyen débordent largement les schistes siliceux et reposent alors directement sur les grès ordoviciens qui ne s'en distinguent que par leur plus grande finesse et des intercalations lumacheliques à trilobites et à brachiopodes. Ils ont pu être suivis (J. D.) vers le Sud-Est au-delà de Taouz, jusqu'au jbel Aroudane, chaînon déjà proche d'Ougarta. Les recherches ultérieures montreront s'ils doivent être étendus ailleurs dans le Tafilalt comme l'existence d'un faciès de grès siliceux à l'Est d'Erfoud semble l'indiquer et dans le Maïder.

Le Llandovery supérieur, sous un faciès de schistes gris rosé encore siliceux, n'est connu jusqu'ici qu'au jbel Amessoui. Il pourrait correspondre à une régression dans le Tafilalt, car partout ailleurs c'est le faciès des schistes argileux gris ou noirs à graptolites qui suit les derniers grès de l'Ordovicien ou du Llandovery moyen. Ces schistes argileux, avec lesquels on faisait débiter le Gothlandien depuis les travaux de L. Clariond, mais dont l'âge n'était pas précisé, ont livré à leur base une faune du Tarannon inférieur (H. H. et S. W.) avec : *Monograptus barrandei* Suess (z. 22-23), *M. nudus* Lapw. (z. 22-24), *M. becki* Barr. (z. 22-23), *M. regularis* Tornq. (z. 19 c-22), *M. uncinatus* Lapw. (z. 21-22), *M. galænsis* Lapw. (z. 22-23), *M. marri* Pern. (z. 22-25), *M. turriculatus* Barr. (z. 22-23), *M. undulatus* E. et W. (z. 22-23), *M. halli* Barr. (z. 21-22), etc.

Le Tarannon, connu à peu près dans toutes les coupes du Sud marocain, contraste par son extension avec la localisation du Llandovery et la richesse de ses faunes de graptolites montre que la mer est désormais largement ouverte. Elle a épargné cependant les environs de Bou Maïz ($x = 608 - y = 462$) où les calcaires à larges *Monograptus priodon* du Wenlock sont plaqués sur les grès à graptolites du Llandovery. La lacune du Tarannon indique ici une reprise locale des mouvements de surrection.

L'indépendance de la série du Llandovery par rapport à l'Ordovicien montre que la première avancée de la mer gothlandienne s'est produite dans une région préalablement surélevée et érodée. On peut estimer, par exemple, à 300 m l'épaisseur de sédiments enlevés entre le toit de l'Ordovicien et les grès à *Illænus* du Llandeilo sur lesquels reposent les schistes siliceux au Tizi Ambed.

L'intensité de ces mouvements, contemporains de la phase taconique, a donc dépassé celle d'une simple émergence, comme c'est le cas général à la fin du Caradoc ⁽²⁾.

La discordance cartographique est nette dans toute la bordure occidentale du Tafilalt, c'est-à-dire le long de la zone anticlinale de direction Nord Ouest-Sud Est qui sépare les cuvettes du Tafilalt et du Maïder et qui relie le massif précambrien de l'Ougnat à l'anticlinal cambrien du jbel Tijakhet (à l'Ouest de Taouz).

L'instabilité de cette région à la fin de l'Ordovicien s'est poursuivie encore localement jusqu'après le Llandovery, comme le montre la lacune du Tarannon à Bou Maïz. Elle avait déjà été signalée pour le Cambrien par L. Clariond ⁽³⁾.

Le Llandovery inférieur est connu au Maroc, en particulier dans le massif hercynien central ⁽⁴⁾, les Jebilet et le Haut Atlas ⁽⁵⁾. Il est donc possible que la mer se soit avancée vers le Tafilalt en venant du Nord-Ouest. L'épaisseur plus grande des schistes siliceux dans le Nord de la région étudiée et l'analogie de faciès avec les « schistes en plaquettes de Mokattam » ⁽⁴⁾ appuient cette hypothèse qui n'exclut pas cependant des communications avec le Sahara. Les grès du ksar d'Ougarta, en effet, que A. Poueyto ⁽⁶⁾ croit pouvoir attribuer au Llandovery inférieur semblent être l'équivalent des grès du jbel Aroudane.

(*) Séance du 3 août 1959.

(1) L. CLARIOND, *Publ. Assoc. ét. géol. Méditerranée occidentale*, 5, 1, n° 12, 1935, p. 3-10.

(2) G. CHOUBERT, *Notes et M. Serv. géol. Maroc*, n° 100, 1952, p. 115.

(3) XIX^e Congr. géol. int., Alger, C. R. excurs. au Maroc, 1954, série Maroc, n° 16, p. 60.

(4) Ph. MORIN, *Notes et M. Serv. géol. Maroc*, n° 134, 1956, p. 93-94.

(5) E. ROCH, *Notes et M. Serv. géol. Maroc*, n° 80, 1950, p. 134.

(6) *Colloques internationaux du Centre national de recherches scientifiques*, Paris, 1958, p. 195.

GÉOLOGIE. — *A propos d'une interprétation récente de la structure du « dôme de Remollon » près de Gap (Hautes-Alpes)*. Note (*) de MM. **REYNOLD BARBIER** et **OLIVIER GABRIEL**, transmise par M. Léon Moret.

A l'idée émise par P. Petiteville et R. Rivoirard suivant laquelle la couverture actuelle du dôme de Remollon est entièrement charriée, il nous paraît préférable d'admettre des variations latérales de faciès rapides permettant de considérer cette couverture comme très peu déplacée et donc pratiquement autochtone. Cette interprétation nous paraît plus en accord avec les faits observés.

Dans une publication récente, P. Petiteville et R. Rivoirard ⁽¹⁾, considèrent la série liasique réduite de Turriers « comme la couverture sédimentaire originelle du dôme cristallin de Remollon, décollée au niveau du Keuper et poussée par le front des puissantes masses de type dauphinois » et ajoutent « la couverture actuelle du dôme cristallin (à l'exception du « tégument » de quartzites et de dolomies triasiques de Saint-Étienne-d'Avançon) aurait donc subi un déplacement tangentiel d'une amplitude comparable à celle des chevauchements méridionaux étudiés par M. J. Goguel ».

Il s'agirait donc de considérer la couverture actuelle du dôme de Remollon à Lias dauphinois très épais comme une vaste nappe ayant refoulé la série réduite qui, à Turriers, apparaîtrait en fenêtre ou demi-fenêtre.

Cette interprétation nous paraît assez difficile à admettre si l'on replace cette région particulière (où l'un de nous a travaillé depuis 1957) dans un cadre plus général.

Une première difficulté réside dans l'ampleur du déplacement envisagé. J. Goguel ⁽²⁾ l'évalue, plus au Sud, entre 5 et 10 km, ce qui pourrait convenir pour la distance Remollon-Turriers. Mais, en fait, la moitié ouest du dôme de Remollon est également constituée par la même série dauphinoise épaisse que la moitié est.

Si l'on veut être logique, il faut donc ne pas considérer le cas de Turriers uniquement mais, d'une part les séries réduites d'Astoin-Turriers-Barcillonnette et, d'autre part, l'ensemble du dôme avec sa série épaisse qui s'étend au Sud-Ouest jusqu'à La Saulce : or, entre ce point et la région de Serre-Ponçon à l'Est du cristallin de Remollon, c'est un déplacement de 20 à 30 km qu'il faudrait admettre avec la direction normale des chevauchements depuis Digne, c'est-à-dire Est-Ouest et même en admettant une composante locale Sud-Ouest. On est donc loin, en fait, des amplitudes admises par J. Goguel tout le long des « écailles de Digne ».

Mais d'autres faits nous paraissent également difficilement conciliables avec l'interprétation signalée plus haut.

Tout d'abord le style tectonique du dôme lui-même qui fait, de notre part, l'objet d'une deuxième Note. Ce style, même s'il comporte quelques failles inclinées, est essentiellement cassant et non tangentiel, jusque dans les zones qualifiées de diapirs et qui sont, en fait, des injections de gypse

le long de grandes failles. Ce style cassant peut évidemment être considéré comme postérieur au déplacement tangentiel, ainsi que le font d'ailleurs remarquer P. Petiteville et R. Rivoirard. Il n'en reste pas moins qu'on devrait tout de même trouver les traces d'anciens replis ou d'anciens écaillages tangentiels et ce n'est pas le cas.

Enfin et surtout, même en admettant le double et complet décollement des deux séries au niveau des gypses du Trias supérieur, il paraît étonnant qu'aucune trace de l'ancienne couverture liasique autochtone ne puisse être retrouvée autour des deux pointements du socle. Or, les blocs emballés dans les gypses qu'on trouve à Théus et au Laus correspondent tous à des dolomies et calcaires dolomitiques triasiques (en grande partie identiques à celles du « tégument » de Muschelkalk de Saint-Étienne-d'Avançon). Le plus typique de ceux qui font exception est celui qui se trouve au sommet du cône de déjection du Laus (près de la cote 759,8). Mais la base en est rhétienne et les dolomies grises associées à des calcaires bleus qui les surmontent se retrouvent dans la base de la série supposée charriée, notamment à l'Ouest de Remollon : ce bloc est donc beaucoup plus proche par ses faciès de la série dauphinoise que de la série réduite. En fait, il s'agit certainement d'un fragment de la base de la barre voisine de Lias inférieur, remontée par les gypses extravasés du Laus.

Dans ces conditions, il nous semble donc difficile d'admettre que la zone des faciès provençaux réduits se soit étendue jusqu'au dôme de Remollon dont elle aurait constitué la couverture autochtone primitive aujourd'hui entièrement disparue par charriage. Mais une autre interprétation nous paraît pouvoir être envisagée.

J. Goguel (*ibid.*, p. 44) a montré que les accidents étudiés entre Digne et Gap se situent sur « un axe, jouant le rôle de pli de fond, et joignant les Maures au Pelvoux en passant par Digne ». Or, surtout depuis Digne, cette zone particulière correspond à la limite des faciès épais (« dauphinois ») et des faciès réduits (« provençaux ») et cet auteur ajoute, à juste titre : « il n'est pas douteux que la différence des épaisseurs et des résistances mécaniques des deux faciès du Lias n'ait fortement contribué à localiser la rupture à leur limite » (*ibid.*, p. 18).

Il y a là deux idées très intéressantes mais à première vue contradictoires en ce qui concerne le dôme de Remollon, dont le style tectonique est tout différent de celui des écailles de Digne. Cette difficulté ressort d'ailleurs de la carte structurale du dôme par J. Goguel (*ibid.*, fig. 15) où les écailles de Digne et d'Astoin-Barcillonnette ne sont pas prolongées par les accidents du dôme de Remollon.

Nous pensons cependant que ces deux idées peuvent être conciliées de la façon suivante :

— le style particulier du dôme de Remollon est lié aux jeux et rejeux de l'axe Maures-Pelvoux (et plus spécialement ici analogue à celui du proche Pelvoux);

— au contraire l'angle marqué par les écaïlles de Digne à partir d'Astoin en direction de Barcillonnette correspond à une brusque inflexion vers l'Ouest de la limite des faciès, vraisemblablement responsables, comme il a été dit plus haut, de la rupture des écaïlles. Cette inflexion est du reste en accord avec l'extension des faciès dauphinois au Nord-Ouest en direction de Grenoble où les séries sont uniformément épaisses (sauf sur des dômes locaux comme celui de La Mure).

Comme l'indiquent P. Petiteville et R. Rivoirard, il faut annexer au domaine « provençal » les faciès réduits de Turriers, mais ils en constituent l'extrême pointe nord, la limite se rabattant ensuite vers Barcillonnette.

Entre cette dernière localité et Astoin, le chevauchement de la série dauphinoise n'est pas niable, mais ne suppose plus alors que des déplacements de quelques kilomètres au plus, comme dans les écaïlles de Digne. Quant à la couverture du dôme de Remollon, si elle a dû évidemment glisser quelque peu sur ses gypses de base, c'est sur elle-même et non en une vaste nappe au travers de laquelle les pointements cristallins de Remollon et Saint-Étienne-d'Avançon constitueraient des fenêtres tectoniques.

Cette interprétation suppose évidemment des variations de faciès rapides, mais guère plus que dans la région de Barles ou d'Astoin et du même ordre que celles qui peuvent être observées ailleurs à divers niveaux du Lias, dans la région de Castellane notamment.

Enfin, si les variations de faciès ne peuvent être niées, les réductions d'épaisseur admises dans la série de Turriers sont peut-être un peu excessives étant donné que P. Petiteville et R. Rivoirard admettent eux-mêmes qu'il s'agit là du « flanc inverse d'un anticlinal de Trias, couché vers le Sud-Sud-Ouest, dont le flanc normal est laminé » [bien qu'il s'agisse de conditions tectoniques différentes, on ne peut s'empêcher d'évoquer ici le laminage énorme, mais conservant tous les termes de la série, qu'on observe à Réotier dans la coupe de la nappe de Roche-Charnière, récemment redécrite par J. Debelmas ⁽³⁾].

Il semble donc préférable, pour la structure d'ensemble du dôme d'en rester (avec les retouches nécessairement apportées par les études de détail qui font l'objet d'une prochaine publication), à la conception classique émise autrefois, notamment par M. Gignoux et L. Moret ⁽⁴⁾.

(*) Séance du 21 septembre 1959.

(1) P. PETITEVILLE et R. RIVOIRARD, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, fasc. 6, 1959, p. 139.

(2) J. GOGUEL, *Bull. Carte géol. Fr.*, 41, n° 202, 1939, p. 18-19.

(3) J. DEBELMAS, *Mém. Carte géol. Fr.*, 1955.

(4) M. GIGNOUX et L. MORET, *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 21, 1938.

MÉTALLOGÉNIE. — *La minéralisation cuivreuse du gîte de Chizeuil (Saône-et-Loire)*. Note de MM. **HENRI VINCIGENNE**, **MICHEL FONTEILLES** et **MARCEL TABOURET**, présentée par M. Jean Wyart.

Le gîte pyriteux de Chizeuil, formé de plusieurs amas qui s'alignent du Nord au Sud, parallèlement à la bordure ouest du granite du Morvan (granite de Luzy), est encaissé dans les quartzites métamorphisés du Tournaisien, pénétrés par des granulites et pegmatites très kaolinisées. L'amas des Roches-Gagneaux, le seul actuellement exploité, constitué de pyrite à gangue surtout quartzeuse, se singularise par l'existence, à son mur, d'un filon de cuivre, presque vertical, épais de 3-4 m, principalement formé d'énargite, en minerai massif ou rubané avec la pyrite. La gangue est barytique, avec un peu de quartz en grains corrodés et des noyaux phylliteux. En outre, des mouches de minerai cuivreux s'observent dans l'amas, au sommet des coupes du toit.

L'étude microscopique par réflexion du minerai filonien nous a permis d'en définir la composition minéralogique et préciser l'ordre de dépôt des constituants. Elle y a montré l'association de l'énargite avec la stannine jaune et une bornite orangée qu'on peut assimiler à la reniérite de Vaes.

Étude des minéraux cuivreux. — L'énargite, qui domine dans la plupart des sections, est bien caractérisée par ses propriétés optiques et l'absence de macles; elle a été contrôlée par M. Sabatier dans un diagramme de Debye-Scherrer. Nous n'avons vu ni famatinite, ni luzonite. La stannine jaune, un peu polychroïque, est assez semblable à celle de Vaulry (¹), mais polarise violemment en teintes brun jaune et vert bleuâtre, plus lumineuses. Une analyse spectroscopique par M. Cadiou, du B.R.G.G.M., a montré la présence de l'étain, révélé par plusieurs raies caractéristiques, et l'absence de germanium.

La bornite orangée est voisine de la reniérite, germanifère, de Kipushi. Son pouvoir réflecteur moyen est un peu plus élevé que celui de la stannine jaune associée; son polychroïsme est plus accusé, de gris rosé à jaune orangé. Son anisotropie élevée se traduit par des teintes brunes, grises et verdâtres, plus sourdes que celles de la stannine associée: par rapport à la stannine jaune et à la bornite orangée de Vaulry, il y a donc une inversion dans la luminosité des teintes de polarisation. Le spectre d'absorption, observé par M. Cadiou, donne plusieurs raies du germanium et de l'étain; il est possible que ce dernier provienne d'une contamination du prélèvement, mais il n'est pas exclu qu'il y ait remplacement de Ge par Sn dans la bornite orangée (²). Le diagramme de Debye-Scherrer, étudié à la Sorbonne par M. Sabatier, a donné des distances réticulaires correspondant à la colusite ou à la reniérite: la forte anisotropie du minéral permet d'exclure la colusite, isotrope, et de ne retenir que la reniérite. Enfin la courbe de

dispersion des pouvoirs réflecteurs de la bornite orangée de Chizeuil est semblable à celle de la reniérîte de Kipushi; les courbes établies par l'un de nous (M. T.) montrent pour ces deux minéraux un maximum dans le jaune aux environs de $\lambda = 620$. Ce maximum, voisin de 0,26 pour le minéral de Chizeuil, est peu supérieur à 0,27 pour un échantillon de Kipushi (de l'École des Mines) et s'élève à 0,325 pour un autre du Muséum. *En résumé*, les propriétés optiques en lumière réfléchie, le spectre d'absorption, le diagramme Debye-Scherrer, la courbe de dispersion des pouvoirs réflecteurs justifient l'assimilation de la bornite orangée de Chizeuil à la reniérîte de Kipushi. Il y a certes entre les deux de légères différences qui pourraient s'expliquer par des variations de composition en rapport avec des remplacements d'ions : ainsi la bornite orangée de Chizeuil est plus pâle en lumière naturelle et polarise en brun jaune et gris ardoise, moins lumineux que les teintes de la reniérîte, nettement jaune verdâtre, brun rougeâtre et bleu sombre.

Rapports des minéraux de la paragenèse. — La *pyrite*, disséminée dans l'énargite ou la barytine en cristaux corrodés, est le premier minéral déposé. Ses craquelures contiennent surtout de la bornite normale et de la chalcopryrite, à l'exclusion de l'énargite, du cuivre gris, de la stannine et de la bornite orangée : sa fracturation se placerait donc après le dépôt des quatre derniers minéraux. Elle est souvent entourée d'une frange à bornite normale et chalcopryrite, avec, plus rarement, bornite orangée et stannine jaune, qui tendent plutôt à s'éloigner d'elle. Bornite normale et chalcopryrite pourraient s'interpréter comme produits réactionnels entre la pyrite et l'énargite.

L'énargite contient des grains de pyrite, de rares inclusions de cuivre gris, parfois un réseau de veinules et de clivages remplis par de la bornite normale, qui peut être remplacée en totalité ou en partie par de la chalcosine de cémentation. Elle peut également renfermer dans ses fissures et clivages, de rares traces de *galène* ⁽³⁾, qui donne ailleurs des cristallisations poecilitiques enrobant bornite et chalcopryrite. Localement aussi l'énargite se présente sous forme de brèches dans le cuivre gris, qui semble la corroder et la remplacer. Le remplacement de l'énargite par la tennantite a été souligné à Tsumeb par Schneiderhöhn, qui y a vu un phénomène de transformation. Le *cuivre gris*, bien représenté, montre parfois de belles fissures remplies de barytine ou de bornite normale et chalcopryrite. Cuivre gris et énargite sont intéressés par les mêmes fractures de dislocation à barytine.

La *bornite orangée* et la *stannine jaune* sont distribuées en plages plus réduites, plus ou moins disloquées parfois, comme l'énargite même. Elles sont de préférence incluses dans l'énargite ou au contact de celle-ci. On les observe aussi dans la barytine, en petits grains résiduels ou plutôt cataclastiques. La bornite orangée tend à se présenter à la périphérie de la stannine jaune, mais ces deux minéraux peuvent exister isolément en très petites plages. Tous deux peuvent être pénétrés de veinules de bary-

tine. Enfin la bornite orangée existe quelquefois en remplissages orientés dans les clivages de l'énargite.

La *bornite normale* est souvent liée à la *chalcoppyrite*, mais lui paraît antérieure : la *chalcoppyrite* se rencontre dans les clivages de la bornite. Nous avons déjà signalé leur association fréquente avec la pyrite. La bornite peut être juxtaposée à la bornite orangée et à la stannine jaune. En contact avec la barytine, elle est frangée de chalcosine de cémentation. Elle se trouve aussi en chapelets ou en veinules dans les fissures et les clivages de l'énargite, mais elle est alors plus ou moins remplacée par la chalcosine. On peut enfin l'observer, avec la *chalcoppyrite*, au sein du cuivre gris.

L'*or natif*, rare, a été trouvé en remplacement dans une veinule de bornite normale. Le *rutile*, parfois abondant dans la gangue, est en petits grains contenant éventuellement de fines inclusions de pyrite.

On peut dégager l'ordre suivant dans le dépôt (ou la transformation) des constituants du filon cuivreux de Chizeuil : quartz et phyllites | pyrite | rutile | quartz | énargite | stannine jaune et bornite orangée | cuivre gris | barytine | bornite normale | *chalcoppyrite* | galène | or natif | minéraux supergènes : chalcosine et covelline.

Conclusion. — On connaissait déjà en France quelques rares gisements de minéraux du groupe de l'énargite, notamment Montboucher et Vaulry; mais c'est la première fois qu'on y signale un gîte d'énargite de quelque importance. Le filon cuivreux de Chizeuil doit sa particularité à l'association, peu connue ailleurs, de l'énargite avec la stannine jaune et la bornite orangée; celle-ci est très voisine de la reniérine. On sait que les minéralisations à énargite, méso à épithermales, sont généralement en relation plus ou moins directe avec des porphyres et des laves du cycle andin ou alpin, plus rarement du cycle hercynien; doit-on mettre en relation génétique la phase mésothermale, arsenico-cuivreuse, de Chizeuil avec le volcanisme hercynien et les venues de porphyres ou de porphyrites de la région ?

(¹) J. ORCEL, *Bull. Soc. fr. Minér.*, 66, 1943, p. 435-451.

(²) Cf. C. LÉVY, *Bull. Soc. fr. Minér. et Cristall.*, 79, 1956, p. 383-391; C. LÉVY et J. PROUVOST, *Ibid.*, 80, 1957, p. 59-66.

(³) La *blende* existe en traces dans d'autres parties du gîte pyriteux.

(Laboratoire de Géologie appliquée de l'École des Mines de Paris.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur les galets dragués à 4 255 m de profondeur entre les Açores et Brest.* Note de M. **ANDRÉ CAILLEUX**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On sait qu'en 1883 le navire le *Talisman* a fait dans l'Atlantique des dragages dont les matériaux géologiques ont été déposés au Muséum, laboratoire de Géologie. Raymond Furon a eu le mérite d'y signaler ⁽¹⁾ deux plaques de schistes à Trilobite, provenant, l'une du dragage 133, lat. 42°19' N, long. 21°16' W du méridien international, profondeur 3 975-4 060 m; l'autre du dragage 136, lat. 44°20' N, long. 17°11' W, profondeur 4 255 m. Ces deux points sont en plein Atlantique, entre les Açores et Brest; 250 km les séparent. Le second est à 600 km des côtes de Galice; il contient des galets de quartzite, de silexite et de calcaire. Les calcaires étant les plus nombreux, une étude de leurs formes est justifiée; MM. Abrard et Furon ont bien voulu me la confier.

Les galets calcaires sont au nombre de 13, dont un de 41 mm de long et un de 36 mm, les autres allant de 19,5 à 11 mm. Le plus gros est de couleur gris pâle, un peu crème, fossilifère; il est perforé, par un organisme, de quelques trous en doigt de gant de 0,3 à 1,5 mm de diamètre et 0,5 à 3 mm de long. Un galet de 19 mm a la même couleur et présente une perforation du même type; il est poreux. Le galet de 36 mm est rose, sans perforation. Tous les autres galets sont des calcaires noirâtres; les trois plus gros (19,5 à 18 mm) présentent une ou plusieurs perforations; les sept autres (16 à 11 mm), aucune.

Les indices d'aplatissement (longueur plus largeur, divisées par deux fois l'épaisseur) sont de 3,2 et 2,8 pour les deux plus gros galets; pour les plus petits, ils vont de 3,5 à 1,3. La médiane générale est très faible : 1,7. Si ces galets avaient subi une usure sur une plage étendue, on devrait avoir un aplatissement médian plus fort, de l'ordre de 2,3 à 3.

L'indice d'émoussé ⁽²⁾ est encore plus parlant. Il est très faible : premier ordre $2r_1 : L$, médiane = 0,005 pour les deux plus gros galets; 0,105 pour les onze autres; deuxième ordre $2r_2 : L$, respectivement 0,065 et 0,170. Par comparaison avec les très nombreuses séries publiées ⁽³⁾, ces valeurs indiquent un très léger début d'usure, après fragmentation; elles excluent à la fois la cassure fraîche sans usure (qui donnerait dans les 0,020 pour le premier ordre et 0,040 pour le second) et toute usure tant soit peu prolongée par une rivière ou un courant liquide, ou sur une plage (qui donnerait 0,200 et 0,300 et plus). Par contre, un transport par un courant de turbidité paraît très possible, car on sait que les coulées de solifluxion ou d'eaux boueuses émoussent un peu, mais peu, franchement moins que les rivières.

Quant à la fragmentation initiale, si elle s'était faite jadis à l'air libre, il aurait fallu qu'entre l'état de sol de désagrégation à l'air et celui de matériel entraîné par un courant de turbidité sous-marin, la mer ait juste eu le temps de saisir les cailloux, sans les user, par exemple grâce à un éboulement de falaise, avec au pied une profondeur d'eau assez grande, pour que les fragments tombés aient pu échapper à l'action brassante et usante des vagues. Un tel concours de circonstances est évidemment possible, mais pas très probable. Un transport par des glaces flottantes serait *a priori* possible, mais le matériel apporté par l'inlandsis quaternaire le plus voisin, celui du Nord de l'Europe, est très différent, bien plus pauvre en calcaires et en schistes, tandis que les granites, gneiss, grès et silex forment la grande majorité de ses galets. Un arrachement par une éruption volcanique serait également *a priori* possible, mais le dragage ici en cause (136) est justement celui où Furon signale l'absence de ponce et scorie volcanique, ce qui plaide contre cette hypothèse.

On pourrait penser à des morceaux de brèche de faille; ceux que j'ai pu observer en 1959 sur les falaises calcaires au Nord de la Rochelle ont bien les mêmes dimensions, et le même émoussé et aplatissement faibles. On sait que les failles peuvent s'accompagner de tremblements de terre, lesquels sont l'une des causes bien établies des courants de turbidité. Justement la carte des tremblements de terre établie par Gutenberg et Richter ⁽¹⁾ signale un foyer peu profond par 44° N et 17° W, donc tout près du dragage étudié. Mais entre ces hypothèses variées, on ne pourra vraiment trancher que sur la base d'un plus grand nombre d'échantillons, ce qui ne sera possible que si l'on dispose d'un navire de recherche scientifique pour aller les chercher.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1509.

⁽²⁾ *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, 10 novembre 1947, p. 251-252.

⁽³⁾ A. CAILLEUX et J. TRICART, *Initiation à l'étude des sables et galets*, S. E. D. E. S., 1959.

⁽⁴⁾ *Ann. Inst. Phys. Globe Strasbourg*, 5, partie 3, 1950, 11 pages.

SÉISMOLOGIE. — *Sur l'absorption des ondes séismiques longitudinales.*

Note (*) de M. YVES ROCARD, présentée par M. Francis Perrin.

En utilisant un choc proche, une explosion chimique, une explosion nucléaire, on arrive à déterminer le coefficient d'absorption des ondes P dans les profondeurs moyennes de la Terre.

Dans une Note antérieure ⁽¹⁾, nous avons publié trois enregistrements d'ondes P d'amplitude comparable obtenues à partir de sources très différentes, à des distances respectives de 3,5, 781 et 8 550 km. Il semble que ce soit là une occasion quasi unique de pouvoir déduire des coefficients d'absorption des ondes P dans la terre pour les courtes périodes correspondantes.

1. La chute d'un réacteur de 2 t de 4 000 m d'altitude a fourni le signal à 3,5 km. Ceci représente une énergie de $8 \cdot 10^{14}$ ergs, à diminuer de l'effet de la résistance de l'air. Corrigeant aussi de l'amplification différente du séismographe, ce jour-là, nous dirons que $4 \cdot 10^{14}$ ergs donnent le même signal à 3,5 km que la bombe atomique du Nevada à 8 550 km, et à la même période de 1 s environ.

2. La bombe du Nevada en question, représente $8 \cdot 10^{20}$ ergs dont seulement la moitié $4 \cdot 10^{20}$ ergs, donne des effets mécaniques comparables à une explosion chimique. D'où un rapport de puissance de 10^6 avec le cas précédent.

3. Enfin, les 5, 10 et 20 t de TNT du lac Nègre donnent des amplitudes en gros proportionnelles à la puissance, d'où l'on conclut que 20 t TNT ou $8 \cdot 10^{17}$ ergs, donnent la même amplitude à 781 km, mais à 7 c/s, que les $4 \cdot 10^{20}$ ergs du Nevada à 8 550 km.

4. Avant d'obtenir des absorptions, il faut examiner la propagation géométrique des flux d'énergie. Bien que ce soit un problème complexe, on peut en avoir une appréciation sommaire très simple en admettant que pour atteindre la distance angulaire D sur la Terre une onde séismique commence par s'enfoncer sous l'angle D avec la surface. Ceci comporte une courbure des rayons acceptable sauf pour les distances exceptionnelles bien connues de 1100 km et autres.

Avec cette géométrie, on trouve que $1/\text{tg } D$ représente la portion de l'énergie qui atteint l'unité de surface à la distance D. Pour 3,5, 781 et 8 550 km respectivement, nous avons ainsi des nombres dans le rapport de 365, 16,4 et 1.

5. La comparaison des signaux à 3,5 et 8 550 km montre alors que $5 \cdot 10^{14} \times 365 = 1,5 \cdot 10^{17}$ ergs au lieu de $4 \cdot 10^{20}$ ergs auraient suffi *sans les pertes* sur 8 550 km, ceci à 1 p/s.

La comparaison des signaux à 3,5 km (non absorbés) et à 781 km montre de même un facteur d'affaiblissement de 900, dû aux pertes, mais cette fois à 7 c/s.

Pour aller à 781 km, les ondes vont jusqu'à la couche de Mohorovičić et s'infléchissent dans une couche à propagation rapide (leur vitesse le confirme). On admettra que les ondes P gardent leur type, et l'on calculera un coefficient d'absorption α_7 à 7 c/s, par l'identification

$$\frac{1}{900} = e^{-\alpha_7 \cdot 781} \quad \text{ou} \quad \alpha_7 = \frac{1}{120 \text{ km}}.$$

Pour aller à 8 550 km les ondes P traversent deux fois, sous incidence appréciable, une couche de discontinuité. Admettons que chaque fois 50 % de l'énergie change de type (ondes S). Dans le facteur de perte $1/2 \cdot 700$ ($10^6/365 = 2 \cdot 700$), $(1/\sqrt{2})^2$, soit $1/2$, serait donc dû à ces réfractions et le reste, soit $1/1350$, à l'absorption. Soit α_1 le coefficient d'absorption qui conviendrait à ces ondes de période 1 s en profondeur, et α'_1 dans la croûte, soit sur deux trajets d'environ 50 km, soit 100 km : nous aurions

$$\frac{1}{1350} = e^{-\alpha_1 \cdot 8550 - \alpha'_1 \cdot 100},$$

on pourrait évaluer α'_1 d'après le résultat à 781 km mais il est clair que le produit $\alpha'_1 \cdot 100$ km reste négligeable, d'où

$$\alpha_1 = \frac{1}{1200 \text{ km}}.$$

6. Nous pensons que ce résultat est assez précis car il dépend très peu des hypothèses admises (deux couches traversées, géométrie simplifiée).

On peut le comparer à une estimation de Gutenberg ⁽²⁾ qui donne $e^{-(D/3300) \text{ km}}$ pour des ondes de période 2π secondes.

Si l'on admet que l'absorption est proportionnelle à la fréquence (et non au carré) soit un angle de pertes constant (et non un temps de relaxation constant), ce qui correspond à bien des données, on trouve qu'à 1 s de période, le coefficient de Gutenberg serait

$$\frac{8300}{2\pi} = 1300 \text{ km,} \quad \text{bien voisin du nôtre.}$$

D'autre part, gardons cette même loi et reprenons le α_7 déterminé plus haut. Nous obtenons en passant de 7 à 1 c/s, une valeur de l'absorption dans la croûte (30 km de profondeur) à 1 c/s qui est

$$\alpha'_1 = \frac{1}{120 \times 7} = \frac{1}{840 \text{ km}}$$

qui est normalement plus grande que $1/1200$ km trouvé pour une profondeur qui atteint environ 1700 km.

Si, par contre, on admettait une loi de proportionnalité de α au carré de la fréquence, on aboutirait à des contradictions très nettes avec les faits (α'_1 bien plus petit que α_1).

En résumé on aurait un tableau assez cohérent des coefficients d'absorption des ondes longitudinales en prenant, à 1 p/s,

$$\alpha = \frac{1}{1\,200 \text{ km}} \quad \text{dans le manteau}$$

et

$$\alpha = \frac{1}{840 \text{ km}} \quad \text{vers 25-30 km de profondeur,}$$

et en admettant que α est proportionnel à la fréquence dans la gamme des ondes sismiques.

(*) Séance du 7 septembre 1959.

(¹) R. MATHEY et Y. ROCARD, *Comptes rendus*, 148, 1959, p. 3462.

(²) *Internal Constitution of the Earth*, p. 386.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Enregistrements simultanés en France, à l'Équateur et dans l'Antarctique, des effets magnétiques engendrés par l'« Expérience Argus ».* Note de M. ÉDOUARD SELZER, présentée par M. Charles Maurain.

L'« Expérience Argus », série de trois explosions nucléaires à l'altitude d'environ 480 km, au-dessus de l'Atlantique Sud, a, dans chacun des trois cas, engendré des signaux magnétiques que les stations françaises de Chambon-la-Forêt, de Bangui et de l'Antarctique, ont pu enregistrer avec une grande netteté et à des instants précis.

Un rapport d'ensemble détaillé sur l'« Expérience Argus » (« Argus I, II et III »), vient tout récemment d'être rendu public ⁽¹⁾.

Parmi les effets attendus, ce rapport mentionne que des perturbations artificielles du champ magnétique terrestre ont pu être effectivement mises en évidence à la surface du Globe, à la fois au voisinage des régions où avaient lieu les explosions (Atlantique Sud), et dans les régions magnétiquement conjuguées (Açores). Ces perturbations ont été enregistrées au moyen de montages spécialement préparés à cet effet.

Notons toutefois, toujours d'après ce rapport, qu'aucun effet magnétique n'a pu être observé dans le cas d'Argus I. Ce que les organisateurs ont attribué à des conditions peu favorables de l'état magnétique naturel prévalent alors. (En fait, un début brusque d'orage magnétique naturel se présenta bien ce jour-là, mais plus d'une demi-heure après l'explosion; même l'agitation progressive qui précéda ce début brusque est postérieure de plus de 10 mn à l'explosion.) Par contre, dans le cas d'Argus III, des réponses de l'ordre de 1/400^e de gamma en amplitudes, ont été obtenues grâce à des cadres horizontaux disposés sur le Continent américain.

Cette divulgation non seulement des dates, mais aussi des instants arrondis des explosions, nous a permis d'examiner aussitôt efficacement, les enregistrements du type « barres-fluxmètres » qui ont équipé, de façon homogène, cinq stations françaises de l'Année Géophysique Internationale en vue de l'étude des variations magnétiques rapides naturelles du champ magnétique terrestre ⁽²⁾. Ces enregistrements étaient complétés par des enregistrements telluriques rapides, réalisés soit suivant notre méthode personnelle ⁽³⁾, soit suivant celle de V. A. Troïtskaya. Cet examen nous a permis de reconnaître sans doute possible, et *pour chacune des trois explosions*, les signaux magnétiques qu'elles avaient provoqués.

Nous donnons ci-dessous un court extrait de nos observations, dont les analyses détaillées seront publiées aussitôt que possible.

ARGUS I. — Date et heures publiées : 27 août 1958 à 02 h 30 m T. U. Coordonnées approximatives du lieu de l'explosion : 38° S, 12° W. G. Signaux magnétiques reçus par les stations françaises :

Chambon-la-Forêt. — Début à 02 h 28 m 06 s T. U. ± 1 s. Durée : 25 s. Treize oscillations sont visibles. Périodes irrégulières comprises entre 1 et 2 s. Amplitude : 0,3 γ . (Ce signal a été enregistré sur les trois composantes magnétiques et les deux composantes telluriques.)

Bangui. — Début à 02 h 27 m 58 s T. U. ± 10 s. Décrochement de l'ordre de 0,3 γ et pulsations.

Kerguelen. — Début à 02 h 28 m 05 s T. U. ± 5 s.

Dumont d'Urville et Charcot (Terre Adélie). — Début commun à 02 h 27 m 55 s T. U. ± 1 s. Durée approximative : 19 s, environ 10 oscillations (0,2 γ).

ARGUS II. — Renseignements publiés : 30 août 1958 à 03 h 20 m T. U. par 50° S et 8° W. G. Signaux reçus par :

Chambon-la-Forêt. — Début à 03 h 17 m 38 s T. U. ± 2 s. Durée approximative : 42 s pour 15 oscillations. Amplitude : 0,15 γ .

Dumont d'Urville. — Début à 03 h 17 m 31 s,7 T. U. ± 1 s. Amplitude : 1 γ .

Charcot. — Début à 03 h 17 m 32 s T. U. ± 1 s. Amplitude : 0,7 γ .

ARGUS III. — Renseignements publiés : 6 septembre 1958 à 22 h 10 m T. U. par 50° S et 10° W. G. Signaux reçus par :

Chambon-la-Forêt. — Le signal débute par deux décrochements successifs de nature douteuse suivis par un groupe d'oscillations serrées. Début des oscillations à 22 h 12 m 46 s T. U. ± 2 s. Périodes entre 1 et 2 s. Maximum d'amplitude à 22 h 12 m 58 s T. U. ± 3 s (1,2 γ).

Kerguelen. — Début à 22 h 12 m 51 s T. U. ± 4 s. Amplitude de l'ordre de 0,5 γ .

Dumont d'Urville. — Décrochements pulsés serrés. Amplitude d'environ 5,2 γ sur Z. Début à 22 h 12 m 47 s T. U. ± 1 s.

CONCLUSIONS. — Nous nous garderons pour l'instant de tirer trop rapidement des conclusions précises sur les faits observés. D'autant plus qu'un dépouillement plus détaillé de ces faits est en cours avec la participation des jeunes physiciens français, observateurs des stations lointaines de l'Année Géophysique Internationale, dont le savoir et le dévouement ont permis de réaliser ces enregistrements simultanés. On me permettra de les citer ici : MM. Godivier (pour Bangui), Eschenbrenner et Ferrieux (pour Kerguelen), Lebeau et Lachaux (pour Dumont d'Urville), Schlich et Larzillière (pour Charcot).

Cependant, trois points importants sont, dès maintenant, à signaler :

1° La rapidité avec laquelle les signaux se sont répandus sur des portions considérables du Globe Terrestre, sans se borner à suivre les lignes de force du champ magnétique. Ces vitesses sont de l'ordre de 1000 km/s *au sol*, donc plusieurs fois cette valeur le long des trajets réels (*supposés* extérieurs au Globe). Elles sont du même ordre de grandeur que celles divulguées par les organisateurs des expériences Argus, mais pour des trajets entre points conjugués. Elles sont très supérieures à celles avancées par Dessler pour les propagations équatoriales des débuts brusques (« ssc ») des orages magnétiques naturels.

2° La pénétration facile des signaux à l'intérieur de la zone aurorale antarctique.

3° L'absence d'une période d'oscillations bien définie. Les oscillations sont en général assez irrégulières et paraissent se ranger grossièrement en deux catégories, autour de 1 et de 2 s. Nous pensons pouvoir en déduire

que les phénomènes d'interaction entre les deux types d'oscillations toroïdales et poloïdales prévus pour les ondes hydromagnétiques terrestres sont beaucoup plus importants que les théories fondamentales actuelles ne le supposent. Ces oscillations irrégulières enregistrées pourraient être le résultat d'échanges d'énergie oscillants entre les deux types précités. Ces échanges s'accompagneraient de phénomènes de diffusion très prononcés.

Quoi qu'il en soit, l'étude en cours, étendue si possible à l'échelle de tout le Globe, grâce à la collaboration éventuelle des stations temporaires américaines spécialement mises en place pour l'expérience Argus, et peut-être à celle d'autres stations, vient compléter de façon extrêmement précieuse les études analogues basées sur la propagation des débuts brusques (« ssc ») des orages magnétiques naturels. A ce point de vue, l'expérience Argus I du 27 août, complétée une demi-heure environ plus tard par un « ssc » naturel, peut être doublement exploitée. Nous pensons pouvoir le faire ultérieurement.

(¹) *J. Geophys. Res.*, 64, n° 8, août 1959, p. 869-938.

(²) E. SELZER, *Annals of the International Geophysical Year.*, 4, part 4-7, 1957, p. 287-301.

(³) E. SELZER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 884.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *La deuxième division gamétogène dans les archégonies du Pinus silvestris*. Note de M. **BERNARD VAZART**, présentée par M. Raoul Combes.

La deuxième division gamétogène présente certains caractères propres aux cellules hautement différenciées : emplacement et axe de la mitose, évolution différente des deux noyaux issus de cette division, enfin sort des cellules, dont l'une, apicale, ou cellule ventrale du canal, dégénère. Le fuseau fonctionne normalement comme phragmoplaste, mais la jeune plaque cellulaire courbe est secondairement détruite.

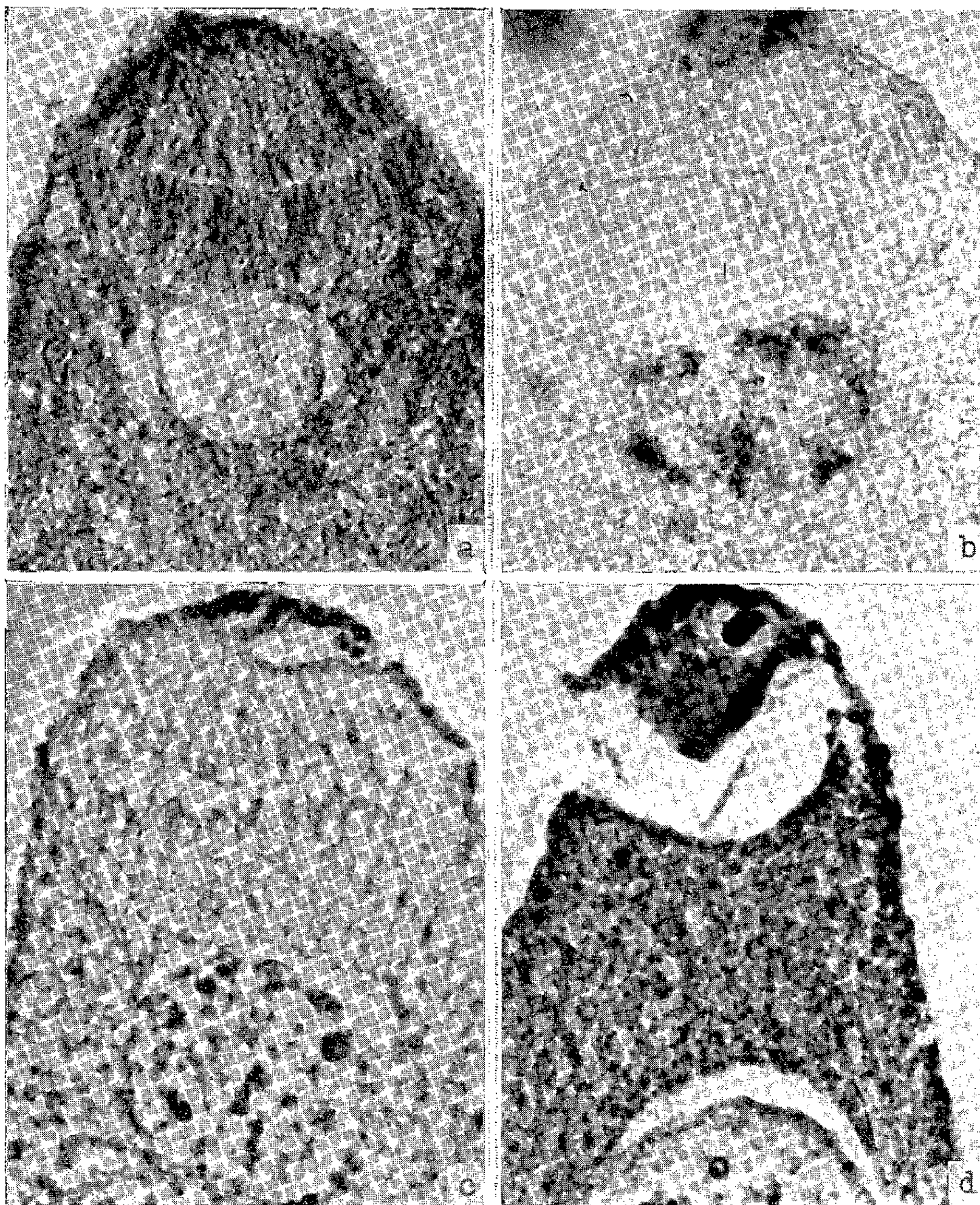
Dans les archégonies du *Pinus silvestris*, la deuxième division gamétogène se réalise peu de temps avant la fécondation de l'oosphère, soit fin mai ou début juin (Arboretum de l'École du Breuil). A cette époque, parmi un échantillonnage de cônes de taille moyenne, on peut extraire 12 à 17 ovules dont le prothalle est normalement développé. Dans chacun de ceux-ci, on note la présence de 2 à 6 archégonies, la majorité des prothalles en renfermant 4. Dans une même série de fixations, on peut alors trouver 7 à 8 % des archégonies dont la cellule centrale est en division.

Peu de temps avant cette mitose, qui n'est pas rigoureusement simultanée pour les divers archégonies d'un même prothalle, le noyau est peu chromatique. La technique de Feulgen révèle une légère réaction positive de l'ensemble du noyau qu'on constate à de faibles grossissements (80 à 100 x), mais que des grossissements plus élevés (800 à 1200 x) ne permettent plus de discerner. Généralement, un seul gros nucléole, creusé de nombreuses cavités, est apparent. Il est colorable par le vert lumière et la pyronine. Par contre, le nucléoplasme est achromatique; il retient cependant le vert-lumière et l'hématoxyline ferrique, lorsqu'il a été préalablement insolubilisé par le liquide de Regaud. De façon générale, en microscopie par contraste de phase, il se présente sous l'aspect d'un réticulum dense dont la texture est plus ou moins granuleuse suivant le liquide fixateur employé (¹).

Le début de l'activité mitotique se concrétise par l'apparition de granules de taille diverse, colorables cette fois par la technique de Feulgen. Cet enrichissement en acide désoxyribonucléique est corrélatif d'une augmentation sensible du volume du noyau. De plus, on remarque souvent une contraction du matériel intranucléaire qui se décolle de la membrane, surtout dans la région basale. Cette contraction, due vraisemblablement à l'action du fixateur, est retrouvée plus tardivement lors de la migration du noyau de l'oosphère. Toutefois, à ce moment, le décollement s'effectue dans la région opposée, vers le pôle apical.

Le cours de la prophase se poursuit normalement par l'édification de chromosomes, d'abord ténus et d'aspect hétérogène, puis plus épais. Le gros nucléole disparaît précocement; d'autres assez nombreux et

toujours pyrénophiles, mais plus petits, sont souvent synthétisés dans des régions quelconques du noyau. Dans ce cas, ces éléments sont encore présents à la métaphase, mais n'ont pas été rencontrés au cours des stades



Coupes longitudinales d'archégonies du *Pinus silvestris*, Helly, 1 500 x;
a et d, Unna; b et c, Feulgen; c et d, contraste de phase.

ultérieurs. Les chromosomes ne se placent pas sur la totalité de leur longueur en plaque équatoriale. A ce moment, la membrane nucléaire s'estompe mais l'ensemble du noyau reste distinct du cytoplasme.

Dans nombre de figures, des portions limitées de membrane demeurent présentes au pôle basal de la mitose et sont encore notées en anaphase. Les fibres, groupées en faisceaux, constituent un fuseau bipolaire relativement étroit, dont la localisation intranucléaire est évidente. La montée des chromosomes aux pôles se déroule de façon banale, tandis que le fuseau commence à s'élargir dans la région médiane.

C'est à partir du moment où se reconstituent les noyaux télophasiques que le cours normal de la mitose est modifié. Les deux noyaux-fils vont en effet se comporter différemment l'un de l'autre. Celui de l'oosphère, au pôle basal, évolue rapidement. Les chromosomes subissent une catachromase intense : après coloration par le mélange de Unna, ils perdent progressivement, mais sur la totalité de leur longueur, leur affinité pour le vert de méthyle (*fig. a*) ; lorsqu'on utilise la réaction nucléale, on constate que cette évolution s'effectue par étapes. Certaines portions de chromosomes conservent plus longtemps leur colorabilité (*fig. b*). Quoi qu'il en soit, toute affinité des éléments chromosomiques pour les colorants cesse, tandis que, la membrane nucléaire reconstituée, le noyau augmente considérablement de volume. De nombreux nucléoles sont visibles. Quelques-uns grossissent un peu et se corrodent.

Au pôle apical, les chromosomes se tassent les uns sur les autres et demeurent colorables. Dans les cellules ventrales âgées, les reliquats chromosomiques, plus ou moins agglomérés, sont toujours mis en évidence par la technique de Feulgen ou par le vert de méthyle. Dans quelques noyaux, à un stade jeune, on a constaté la présence d'un nucléole. Il est souvent difficile, par contre, d'identifier la membrane nucléaire. Dans une cellule ventrale appartenant à un archégone fécondé, on a observé des chromosomes métaphasiques.

Lors de l'édification des noyaux télophasiques, le fuseau s'élargit, venant au contact des régions périphériques de la cellule par sa portion médiane. Sur le plan équatorial se dépose une paroi courbe, dont la concavité est tournée vers l'apex. Puis, des formations d'origine vacuolaire, isolées les unes des autres, se constituent de part et d'autre de la paroi, entre les mailles des fibres fusoriales (*fig. c*). Ultérieurement, ces poches aqueuses confluent de proche en proche, isolant la jeune paroi (*fig. d*). L'observation de ces phénomènes est nécessairement troublée par la fixation qui occasionne des rétractions assez vives des cellules archégoniales. Il est évident, toutefois, que la cellule ventrale du canal, ainsi séparée de l'oosphère, est vouée à une dégénérescence inéluctable.

(¹) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 952.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Endomitoses dans le noyau primaire*
du *Batophora Ærstedii*, J. Ag. (*Dasycladacées*). Note de
M^{me} SIMONE PUISEUX-DAO, présentée par M. Lucien Plantefol.

Il est possible d'observer des endomitoses dans le noyau primaire de jeunes plantules du *Batophora Ærstedii*.

Dans la première publication de J. H. Haemmerling (¹), relative à l'*Acetabularia mediterranea*, l'existence d'un noyau primaire unique chez les *Dasycladacées* à l'état végétatif a été confirmée pour la plupart des espèces. Ce noyau, de taille normale dans la germination (10-20 μ), atteint des dimensions considérables par la suite et l'on s'est toujours posé la question de savoir s'il restait diploïde ou devenait polyploïde au cours de cette évolution, sans pouvoir apporter les arguments cytologiques nécessaires.

J'ai pu voir dans certaines préparations de *Batophora Ærstedii* des noyaux dans lesquels se produisaient des endomitoses. Les plantes étudiées sont des algues jeunes (quelques millimètres) obtenues par germination *directe* des cystes. Ce phénomène, très fréquent dans cette espèce, a déjà été décrit pour d'autres genres de la famille. Dans ce cas, étant donné la grosseur de la cellule qui se développe (50-100 μ), les réserves sont abondantes et la croissance très rapide; ceci explique sans doute les nombreuses figures endomitotiques rencontrées.

Le cyste avant de germer possède le plus souvent un seul noyau pourvu d'un nucléole arrondi qui a l'aspect d'une vésicule creuse (*fig. 1*). La coloration à l'azocarmin acétique, après fixation au mélange de Carnoy suivant la méthode préconisée par K. L. Schulze (²), montre alors un nucléoplasme finement granuleux. Dans les stades de développement suivants au cours desquels se forme une pousse cylindrique, des filaments chromatiques très nets se dessinent; ils s'épaississent en véritables chromosomes et le nucléole émet une évagination dans le nucléoplasme; les chromosomes, à ce moment, paraissent clivés; mais ceci est très difficile à préciser; puis la vésicule nucléaire se détache du premier nucléole, tandis que les filaments s'estompent. Le noyau qui contient vraisemblablement un stock chromosomique doublé, est devenu plus gros et possède deux formations nucléolaires (*fig. 2, 3, 4, 5*). Il subit d'ailleurs immédiatement de nouvelles transformations du même ordre qui le conduisent à avoir quatre nucléoles et des dimensions encore supérieures; le nombre des chromosomes, alors peu visibles sur mes préparations, doit être devenu quatre fois supérieur au nombre de départ évalué sur des mitoses à une trentaine.

Si l'on s'en réfère aux nucléoles, qui paraissent refléter l'état du noyau et jouer un rôle important dans sa vie, le phénomène de polyploïdisation

semble se poursuivre encore jusqu'à ce qu'on puisse compter 8, 16 nucléoles ou peut-être plus; mais l'observation devient malaisée, car ces nucléoles se soudent peu à peu.

A partir du moment où la taille est celle d'un noyau primaire normal (50-100 μ), le fonctionnement change; plus de chromosomes, mais apparition des sécrétions nucléolaires signalées en 1958 [S. Puiseux-Dao (³)]. Le noyau après une phase de divisions masquées, entre dans une période de métabolisme végétatif intense.

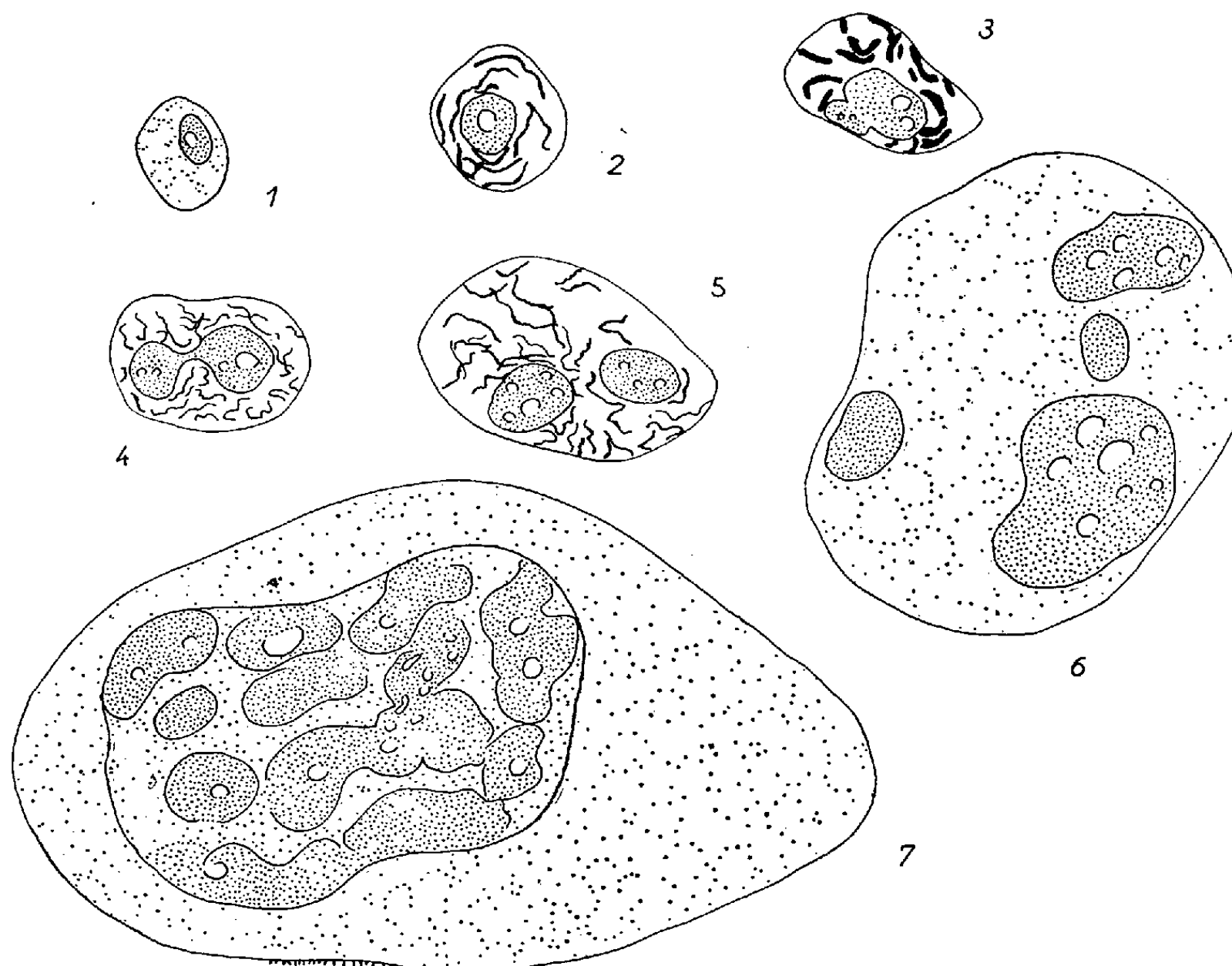


Fig. 1. — Noyau de cyste à l'état quiescent.

Fig. 2. — Noyau de cyste en prophase.

Fig. 3. — Figure d'endomitose équivalant à une fin de métaphase ou un début d'anaphase; les chromosomes raccourcis paraissent clivés; le nucléole émet une évagination.

Fig. 4. — Figure d'endomitose équivalant à une télophase; les chromosomes plus nombreux s'estompent, deux nucléoles apparaissent.

Fig. 5. — Début de la division endomitique suivante : prophase.

Fig. 6. — Stade estimé à 8 nucléoles dont certains sont agglomérés.

Fig. 7. — Noyau primaire en début de fonctionnement végétatif; quelques-unes des gouttelettes qui hérissent le noyau ont été dessinées dans la partie basale.

Ces observations au microscope optique permettent d'envisager comme très probable une nature polyploïde pour le noyau primaire du *Batophora Erstedii* adulte; chez le *Cymopolia barbata*, j'avais d'ailleurs rencontré des

figures d'endomitoses, mais sans pouvoir les interpréter et G. Werz ⁽⁴⁾ en avait observé quelques-unes.

En outre, il est vraisemblable qu'il existe des liens entre nombre de nucléoles, taille des noyaux et stock chromosomique, comme le pensent plusieurs auteurs.

⁽¹⁾ J. HAEMMERLING, *Biolog. Zentralbl.*, 51, 1931, p. 633-647.

⁽²⁾ K. L. SCHULZE, *Arch. Protistenkde.*, 92, 1939, p. 179-225.

⁽³⁾ S. PUISEUX-DAO, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1076.

⁽⁴⁾ G. WERZ, *Arch. Protistkde.*, 99, n° 3, 1953, p. 148, 155.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la répartition de la linamarine dans les tissus de la graine de lin.* Note de M. ÉMILE ANDRÉ et M^{lle} MONIQUE MAILLE, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans de précédentes Notes ⁽¹⁾ nous avons indiqué qu'on peut retirer des graines de lin broyées et épuisées par l'essence légère de pétrole divers produits de valeur. Il suffit pour cela de soumettre le résidu déshuilé aux méthodes de mouture et de blutage utilisées en meunerie. Rappelons que la graisse de lin est constituée : 1^o par un embryon dont les deux cotylédons occupent la partie interne de la graine; 2^o par un reste de l'albumen qui n'a été que partiellement résorbé et qui enveloppe l'embryon; 3^o enfin, par un tégument constitué par plusieurs assises de cellules dont la plus externe contient un mucilage vrai (substances cellulosopectiques, arabane, galactane, etc.).

Le tissu des cotylédons est nettement moins condensé que celui de l'albumen, il est plus friable et beaucoup plus facile à réduire en farine par mouture et blutage.

Nous avons déjà signalé que nous avons pu obtenir divers produits dont nous croyons utile de redonner la liste. Ce sont : 1^o le gros son constitué par les plus gros débris de l'épisperme; 2^o le petit son constitué par les débris plus fins de l'épisperme, fragments auxquels adhèrent les cellules de la partie la plus externe de l'albumen (gruaux vêtus); 3^o une farine dite « fine fleur » facile à obtenir de premier jet; elle représente la partie la plus friable de la graine, c'est-à-dire la partie interne constituée par les cotylédons; 4^o « une farine seconde » que nous appelons farine de gruaux parce qu'elle est obtenue après la séparation de la farine fine fleur et du gros son en rebroyant les fragments moyens de l'amande constitués surtout par le tissu plus résistant de l'albumen.

Entre ces deux sortes de produits de mouture, farines et sons, se place un reste qui tient le milieu entre elles et que nous appelons « les recoupettes ».

Nous avons déjà indiqué que les rendements en ces divers produits sont assez différents quand on passe d'une variété de graines de lin à une autre; nous ne croyons pas utile d'insister davantage sur ce point; contentons-nous de rappeler que les graines des lins à huile fournissent davantage de farines (fine fleur et gruaux) que les graines des lins textiles.

Nous avons eu la curiosité de rechercher comment le glucoside linamarine (alias linamaroside) se trouvait réparti dans les produits de mouture que nous avons séparés. Nous avons, en conséquence, opéré comparativement le dosage de l'acide cyanhydrique que peuvent dégager, après macération, aqueuse; 1^o le produit déshuilé total; 2^o le gros son (tégument); 3^o la farine fine fleur (cotylédons) et 4^o la farine de gruaux (albumen).

Les dosages ont été opérés par la méthode cyano-argentimétrique de Liebig-Denigès; les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant :

Acide cyanhydrique dégagé, rapporté à 1 000 g. de produits :

Variétés.	Produit déshuilé total.	Gros son.	Farine fine fleur.	Farine gruaux.
<i>Lins à huile.</i>				
Lin pervenche :				
N° 1.....	0,52	0,22	0,75	0,84
N° 2.....	0,50	0,29	0,80	1,00
Lin pastel.....	0,37	0,24	0,50	0,64
Lin Maroc.....	0,38	0,23	0,55	0,62
<i>Lins textiles.</i>				
Lin Verson (Calvados)...	0,34	0,25	0,52	0,58

Les données numériques ci-dessus montrent : 1° que la farine de gruaux (albumen) contient davantage de linamarine que la farine fine fleur (cotylédons) et, 2° que les débris du tégument, qui constituent le gros son, retiennent une proportion appréciable de linamarine, vraisemblablement parce que la mouture est impuissante à détacher de l'épisperme les assises les plus externes de l'albumen qui y adhèrent fortement.

De toute évidence, les procédés de la meunerie ne permettent pas de séparer exactement ce qui est farine des cotylédons de ce qui est farine de l'albumen; mais le dégrossissage obtenu est quand même suffisant pour que l'accumulation de la linamarine dans le tissu de l'albumen soit mise en évidence. A n'en pas douter, le phénomène est nettement plus accusé en réalité que ne l'établissent les nombres qui figurent dans le tableau ci-dessus.

Nous avons précédemment signalé qu'on peut se débarrasser de la linamarine contenue dans les farines (fine fleur et gruaux) en les malaxant avec de l'eau de façon à obtenir une pâte molle. Celle-ci est abandonnée à elle-même pendant 3 à 4 h; on l'étale ensuite en couche mince sur des plaques d'aluminium et la met à sécher à une température ne dépassant pas 60°. Ensuite, on réduit à nouveau le produit sec en farine. A la vérité, l'intégralité de la linamarine n'est pas détruite; nous avons constaté qu'on en retrouve toujours un petit reste qui représente entre 10 et 12 % de la quantité qui y existait au départ. En fait on peut facilement obtenir une farine nutritive (phytino-protéique) ne contenant que des quantités infimes et pratiquement négligeables de glucoside cyanogénétique. Voici, à titre d'exemple, l'ordre de grandeur de ces quantités :

Acide cyanhydrique dégagé par 1 kg de produit :

Farine fine fleur de lin pervenche : farine nature, 0,80 g; farine traitée, 0,09 g.

Farine fine fleur de lin pays (Rennes) : farine nature, 0,58 g; farine traitée, 0,065 g.

Pour obtenir une destruction plus complète de la linamarine il serait nécessaire de traiter la farine par une plus grande masse d'eau et de prolonger jusqu'à 24 h la durée du temps de macération, ce qui est techniquement irréalisable.

Rappelons en terminant qu'il serait possible, si l'on voulait s'en donner la peine, de sélectionner des variétés de lin fournissant des graines douces comme cela se fait pour les graines de l'amandier ou les racines de manioc. On trouve parfois sur le marché des oléagineux, des graines de lin qui sont presque des graines douces. En 1956 nous avons analysé des échantillons de graines provenant d'une importante huilerie de la région parisienne, qui nous ont fourni un résidu déshuilé dégageant seulement 0,15 à 0,16 g d'acide cyanhydrique par kilogramme tandis que d'autres échantillons en dégageaient 0,50 à 0,55 g, toutes choses restant égales.

(¹) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2240; 246, 1958, p. 3272.

GÉNÉTIQUE. — *Influence de l'âge de la femelle sur les dimensions des œufs de Drosophila melanogaster*. Note (*) de M. JEAN DAVID, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

On sait depuis longtemps ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾ que les dimensions des œufs de la *Drosophila* dépendent du génotype de la femelle et peuvent subir en outre certains changements lorsque la mère est soumise à l'action de facteurs externes (température, alimentation). En revanche, les auteurs s'accordent pour considérer que l'âge des femelles reste sans influence sur la taille des œufs pondus.

J'ai cependant constaté, en poursuivant des études sur la fécondité d'une souche du mutant *vestigial* ⁽⁵⁾, que l'aspect des œufs se modifiait nettement avec l'âge de la mère. Cette observation m'a conduit à entreprendre une analyse plus détaillée de ces variations.

La ponte d'une dizaine de couples d'imagos, maintenus à 25°, a été recueillie chaque jour. Des échantillons, comportant une trentaine d'œufs, ont été prélevés et ont servi à la détermination de la moyenne des longueurs mesurées. Deux caractères ont été étudiés : la longueur totale de l'œuf et celle de l'un des deux filaments situés près du pôle antérieur. Les mesures ont été réalisées avec un appareil de microprojection, à un grandissement linéaire de 100. Les variations de la longueur moyenne des deux caractères mesurés sont représentées dans la figure, en fonction de l'âge des femelles.

Il apparaît clairement que, dans cette souche *vestigial*, les deux caractères considérés subissent de profondes modifications et évoluent parallèlement. On doit cependant noter que l'amplitude maxima des variations subies par la longueur des filaments est supérieure à 30 % alors que celle de la longueur de l'œuf reste inférieure à 15 %.

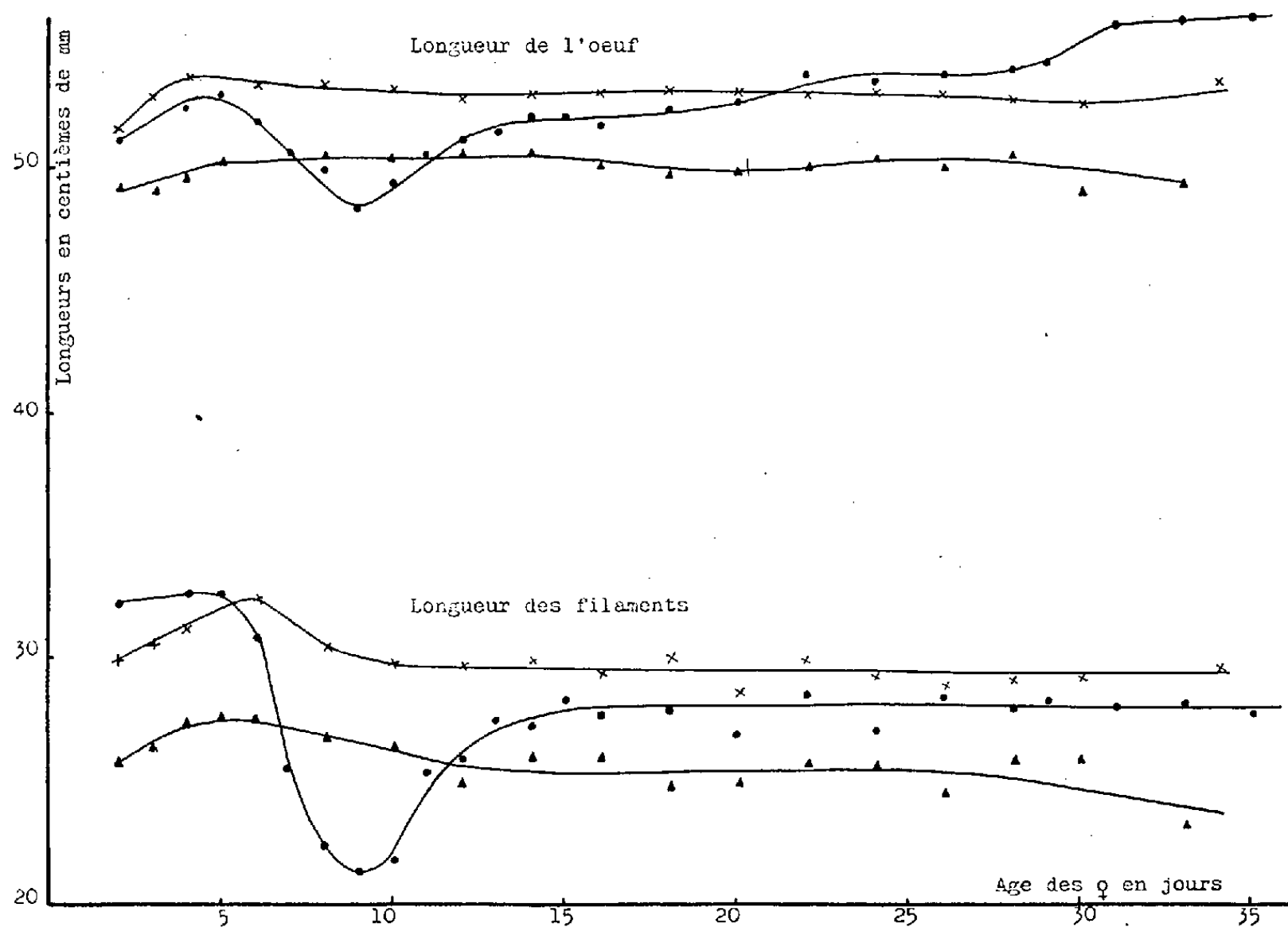
Cette expérience a été répétée plusieurs fois et des graphiques analogues ont toujours été obtenus. On doit donc conclure que l'âge de la femelle retentit profondément sur certaines dimensions des œufs. La courbe caractéristique s'avère assez complexe et semble pouvoir se subdiviser en trois phases principales :

1° Dans une première période, qui va du début de la ponte jusque vers le 5^e jour, les longueurs augmentent.

2° Du 5^e jusqu'au 9^e jour, les dimensions diminuent progressivement.

3° La dernière phase se prolonge jusqu'à la fin de la période de ponte. Elle se caractérise par un accroissement continu de la longueur de l'œuf; la longueur des filaments, en revanche, atteint un palier à partir du 15^e jour.

A titre de comparaison, j'ai étudié les œufs pondus par des femelles de phénotype *sauvage* appartenant à deux catégories génotypiques différentes : d'une part, la souche *Champetières*, élevée dans une stricte consanguinité depuis plus de 300 générations ; d'autre part, les hybrides F_1 entre *Champetières* et *vestigial*. Les résultats observés ont été aussi reportés sur la figure. On remarque facilement que, dans les deux cas, les caractères mesurés varient très peu avec l'âge des femelles. Il semble cependant se produire, au cours des premiers jours de ponte, un certain accroissement



Influence de l'âge de la femelle sur la longueur moyenne de l'œuf et sur celle de ses filaments.

● souche *vestigial*; ▲ souche *Champetières*;
× hybrides F_1 entre les deux souches précédentes.

dans la longueur moyenne de l'œuf et des filaments. Mais cet effet demeure peu important et aucune variation régulière ne se produit ultérieurement. Il est intéressant de noter, d'autre part, que les œufs pondus par les femelles hybrides donnent des résultats beaucoup plus réguliers et constants que ceux fournis par les femelles *Champetières*. Cette observation confirme, une fois de plus, la moins grande stabilité des caractères des souches consanguines.

En définitive, des modifications importantes présentées par les œufs en fonction de l'âge des femelles ne semblent exister que chez la souche *vestigial* étudiée ici. Le déterminisme génétique de cette propriété n'a pas encore été analysé en détail. On peut remarquer cependant que les facteurs

responsables sont probablement récessifs puisque les variations disparaissent à la F_1 . Des observations encore fragmentaires ont montré, d'autre part, que les variations peuvent réapparaître à la F_2 , même chez des individus de phénotype *sauvage*. Il n'existe donc probablement pas de liaison entre le caractère *vestigial* et les modifications que peuvent présenter certaines dimensions des œufs.

(*) Séance du 21 septembre 1959.

(1) G. F. GAUSE, *Biol. Zentralbl.*, 51, 1931, p. 209-218.

(2) T. IMAI, *Archiv. f. Entwickl. Mech. Org.*, 132, 1935, p. 206-219.

(3) J. OKSENGORN-PROUST, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1356.

(4) D. C. WARREN, *Genetics*, 9, 1924, p. 41-69.

(5) J. DAVID et J. CROISSANT, *Ann. Univ. Lyon*, section C, fasc. 9, 1956, p. 73-128.

(Laboratoire de Zoologie expérimentale, Faculté des Sciences, Lyon.)

GÉNÉTIQUE. — *La respiration embryonnaire chez Drosophila melanogaster. Comparaison de deux souches et de leurs hybrides.* Note (*) de M. JACQUES FOURCHE, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le gène *vestigial* affecte, en plus de la forme des ailes, divers caractères physiologiques comme la fécondité, la fertilité ⁽¹⁾ ou la synthèse de l'acide désoxyribonucléique ⁽²⁾. En particulier, Bodine et Orr ⁽³⁾ ont signalé des consommations d'oxygène d'intensités différentes pour les pupes de *Drosophiles sauvages* d'une part, et celles de *Drosophiles vestigial* d'autre part. Ellenby, pour qui les pupes de *vestigial* sont plus lourdes que celles de *sauvage* ⁽⁴⁾, trouve chez les prépupes de femelles *sauvage* une consommation moyenne de 2,487 μ l d'oxygène par milligramme de poids vif et par heure; chez les prépupes de femelles *vestigial*, 2,199 μ l d'oxygène par milligramme de poids vif et par heure. Ces écarts disparaîtraient lorsque les individus de races différentes sont de tailles semblables; ils seraient donc une conséquence indirecte de l'influence exercée par le gène *vestigial* sur la croissance de la *Drosophile*. Par ailleurs, Villée ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾ mesurant la consommation d'oxygène sur des disques imaginaux alaires isolés, obtient les chiffres suivants : 20 μ l d'oxygène par milligramme de poids sec par heure chez *sauvage* et seulement 18 μ l chez *vestigial*. Aucune différence comparable ne se manifeste dans la respiration des disques des pattes mésothoraciques.

Je me suis proposé de rechercher si des différences portant sur le métabolisme respiratoire peuvent être décelées dès le début du développement et d'analyser, le cas échéant, la nature et l'origine de ces différences. J'ai donc étudié, de façon comparative, la quantité d'oxygène que consomment des œufs fécondés de *Drosophiles sauvages* et de *Drosophiles vestigial*. Les mesures ont été effectuées sur des œufs suivis individuellement à l'aide de ludions simples de 10 μ l ⁽⁷⁾ flottant dans une solution de soude 0,1 N. La lecture des pressions d'équilibre est effectuée, toutes les deux heures, à l'aide d'un manomètre à alcool. La précision des mesures est de l'ordre de 0,5 mm d'alcool. Une variation de pression de 1 mm correspond à une consommation d'oxygène de $0,724 \cdot 10^{-3}$ μ l, ramenée aux conditions normales de température et de pression. La température d'expérience est de 26° C.

L'évaluation des consommations d'oxygène durant le développement embryonnaire est exprimée dans les graphiques de la figure. Les points de chaque courbe représentent les moyennes de mesures individuelles fournies par les divers œufs d'un même lot. L'importance de chacun des lots est indiquée dans la légende de la figure. Plusieurs types d'œufs ont servi de matériel expérimental. Ce sont :

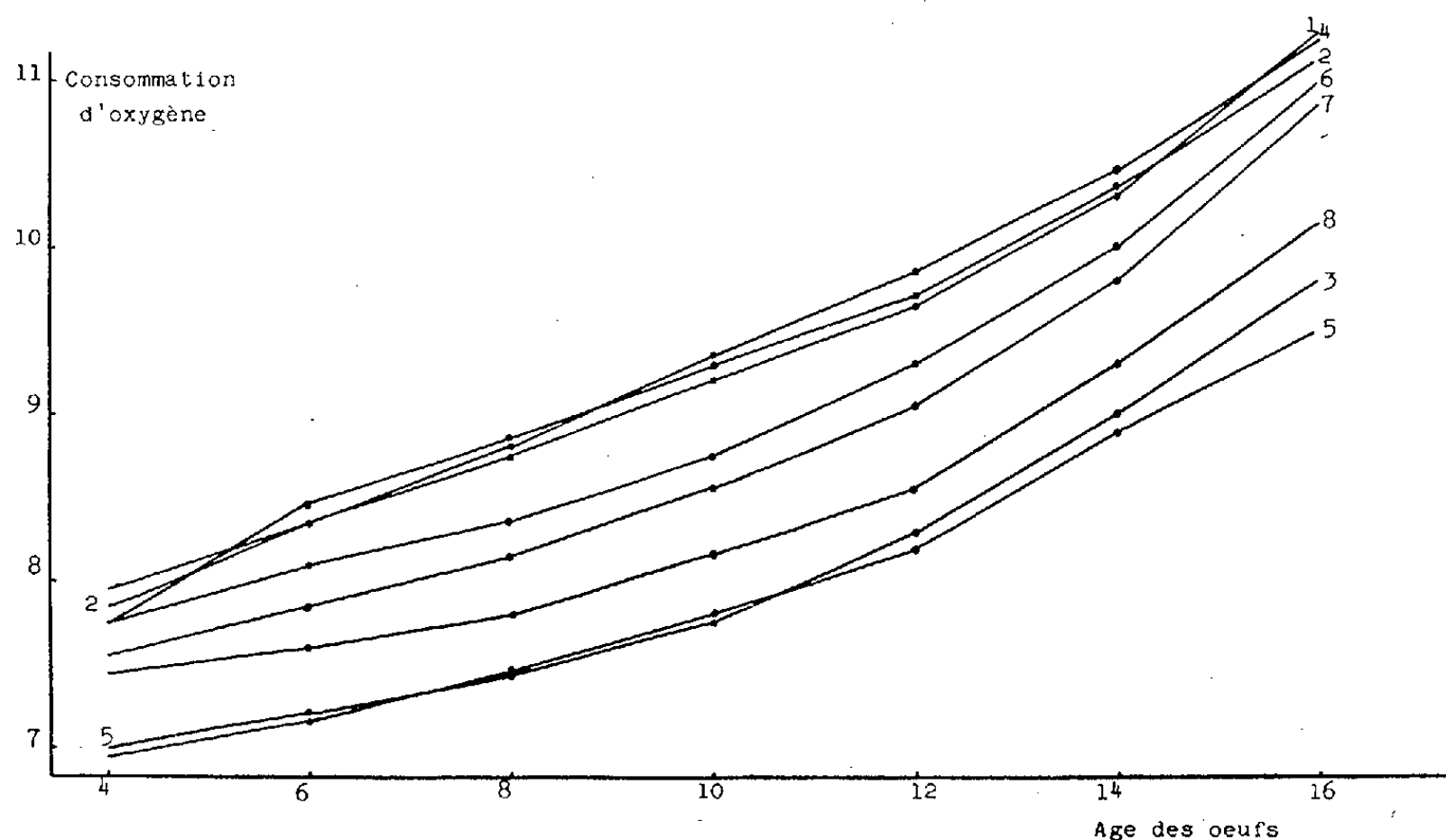
— des œufs fournis par les femelles de la souche *sauvage Lyon* (courbes 1

et 2) et ceux d'une souche *vestigial* (courbe 3). Ces diverses femelles étant fécondées par des mâles de même souche;

— les œufs issus des croisements réciproques entre les deux souches précédentes (courbes 4 et 5);

— les œufs pondus par les hybrides F_1 résultant de ces croisements réciproques (courbes 6 et 7);

— enfin, les œufs produits par des mouches *vestigial* extraites de la F_2 issue du croisement initial $\text{♀ sauvage} \times \text{♂ vestigial}$ (courbe 8).



Évolution de la consommation d'oxygène des œufs au cours du développement (exprimée en centimètres d'alcool/œuf/2 h).

L'âge des œufs est exprimée en heures à partir du moment de la ponte.

1, œufs de *sauvage Lyon* (moyenne calculée sur 6 œufs); 2, id. (8 œufs); 3, œufs de *vestigial* (7 œufs); 4, œufs issus du croisement $\text{♀ sauvage} \times \text{♂ vestigial}$ (7 œufs); 5, œufs issus de $\text{♀ vestigial} \times \text{♂ sauvage}$ (7 œufs); 6, œufs pondus par les hybrides F_1 issus de $\text{♀ sauvage} \times \text{♂ vestigial}$ (10 œufs); 7, œufs pondus par les hybrides F_1 issus de $\text{♀ vestigial} \times \text{♂ sauvage}$ (10 œufs); 8, œufs pondus par des individus *vestigial* appartenant à la F_2 issue du croisement $\text{♀ sauvage} \times \text{♂ vestigial}$ (8 œufs).

Les courbes 1 et 2 apportent les résultats de deux séries de mesures distinctes fournies par les œufs de même souche *sauvage*; l'examen des résultats montre que la reproductibilité des mesures est excellente.

L'examen des courbes montre que, dans tous les cas, la consommation d'oxygène évolue d'une manière uniforme et comporte entre le début et la fin du développement un accroissement relatif de l'ordre de 40 %. Cependant des différences apparaissent.

— Durant tout leur développement, les œufs de *sauvage Lyon* respirent plus activement que les œufs de *vestigial*.

— Les œufs provenant des croisements entre une femelle et un mâle de souches différentes consomment les mêmes quantités d'oxygène que les œufs de la race maternelle fécondés par un mâle de même souche.

Ainsi l'influence du père apparaît négligeable dans la consommation d'oxygène des œufs.

— Les œufs pondus par les hybrides ont une consommation d'oxygène intermédiaire entre celles des souches parentales. En outre, les hybrides réciproques fournissent des œufs dont les consommations d'oxygène sont légèrement différentes; la consommation la plus forte provient des œufs fournis par des hybrides issus de femelles *sauvage*.

— Les œufs fournis par les individus F_2 , de phénotype *vestigial*, ont une consommation d'oxygène légèrement plus forte que celle des œufs pondus par les mouches *vestigial* initiales.

De ces observations nous pouvons tirer certaines conclusions :

a. Dans les croisements, la consommation d'oxygène des œufs dépend du génotype de la mère. Elle semble indépendante du génotype paternel. La respiration embryonnaire est donc prédéterminée par l'organisme maternel.

b. Les hybrides réciproques F_1 fournissent des œufs dont la consommation d'oxygène semble montrer une certaine persistance de l'influence exercée par les femelles de la génération parentale. Pour expliquer ces différences entre hybrides réciproques, on peut formuler l'hypothèse d'une détermination cytoplasmique de leurs propriétés. Néanmoins, s'il intervient des facteurs cytoplasmiques à ce niveau, on peut considérer, dès à présent, que leur action reste limitée.

c. Au gène *vestigial* lui-même, semble attachée la production d'œufs caractérisés par une consommation affaiblie. Toutefois, ce gène et son allèle *sauvage* ne sont certainement pas seuls en cause; dans le cas contraire les femelles F_2 de phénotype *vestigial* devraient fournir des œufs dont la respiration serait aussi faible que celle des œufs pondus par les femelles de souche *vestigial* pure, ce qui n'est pas observé. Il faut admettre que ces individus ont hérité de leur ascendance *sauvage* d'autres facteurs héréditaires qui viennent partiellement contrecarrer l'action du gène *vestigial*.

(*) Séance du 21 septembre 1959.

(1) J. DAVID et J. CROISSANT, *Ann. Univ. Lyon*, Section C, fasc. 9, 1956, p. 73.

(2) V. NIGON et J. DAILLIE, *Bioch. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 246.

(3) J. H. BODINE et P. R. ORR, *Biol. Bull.*, 48, 1925, p. 1.

(4) C. ELLENBY, *Proc. Zool. Soc. London*, 108, 1938, p. 525.

(5) C. A. VILLÉE, *Biol. Bull.*, 91, 1946, p. 213.

(6) C. A. VILLÉE, *Proc. Nat. Acad. Sc. Washington*, 32, 1947, p. 241.

(7) V. NIGON et J. FOURCHE, *Bull. Biol. France et Belgique*, 17, 1958, p. 36.

(Laboratoire de Zoologie expérimentale, Faculté des Sciences de Lyon.)

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Action sur la thyroïde du Rat des irradiations effectuées au moyen de particules de très haute énergie focalisées au niveau de l'hypothalamus antérieur.* Note (*) de M. **PAUL BLANQUET**, présentée par M. René Fabre.

L'irradiation de l'hypothalamus antérieur, au moyen de particules accélérées de haute énergie (α ou deutons), focalisées à son niveau, entraîne des modifications du métabolisme thyroïdien. Bien que le stockage thyroïdien de l'iode 131 reste le plus souvent normal, la concentration des hormones intrathyroïdiennes (et circulantes) diminue notablement.

Dans une Note antérieure, nous avons rapporté l'action sur le métabolisme thyroïdien obtenue à la suite des irradiations portant sur l'hypophyse du Rat, effectuée au moyen d'un faisceau de particules de haute énergie ⁽¹⁾. La technique de ces irradiations avait été fixée, dès 1954, par Tobias et ses collaborateurs, qui avaient montré que de telles irradiations pouvaient être utilisées pour détruire partiellement ou complètement l'hypophyse du Rat, sans endommager de façon apparente les tissus nerveux voisins ⁽²⁾. Ils pensèrent qu'il était possible, en utilisant la même technique, d'endommager ou de détruire sélectivement certaines régions du système nerveux central, et particulièrement l'hypothalamus.

Nous avons eu l'occasion d'étudier le métabolisme thyroïdien de plusieurs lots d'animaux irradiés au moyen d'un faisceau de particules de haute énergie : deutons (190 et 400 MeV) ou α (800 MeV) ayant subi une collimation à travers un diaphragme circulaire de 1,5 mm, et dirigé sur une aire de l'hypothalamus, correspondant à la moitié postérieure de l'hypothalamus antérieur dans la zone supra-optique, atteignant la partie postérieure du noyau supra-chiasmatique, débordant en bas sur l'éminence médiane en intéressant son tiers supérieur et incluant toute la portion basale sous-jacente au noyau ventro-médian et les deux tiers antérieurs de ce noyau. L'aire ainsi définie était très voisine de celle définie par Greer et Erwin ⁽³⁾ sous le nom « d'aire de la thyrotrophine », dont la lésion stéréotaxique provoquait l'inhibition de l'hyperplasie constatée sur la thyroïde de l'animal témoin à la suite d'administration de propylthiouracile.

Trente rats, de souche Long Evans, furent irradiés à l'âge de 28 jours, à la dose de 20 000 rad, focalisés au niveau de la région hypothalamique définie ci-dessus. Leur métabolisme thyroïdien fut étudié 90 à 120 jours après l'irradiation, au moyen des méthodes suivantes : stockage de l'iode 131 par la thyroïde, détermination quantitative des acides aminés iodés intrathyroïdiens ([séparation sur résines échangeuses d'anions Dowex I ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾], rapport H/P ⁽⁶⁾ (rapport de la radioactivité d'un poids donné d'hématies à la radioactivité du même poids de plasma). En outre, au moment du sacrifice nous avons noté soigneusement le poids total des

animaux ainsi que celui de leurs glandes endocrines (*hypophyse, thyroïde, surrénales, testicules*).

Nos résultats sont résumés ci-dessous :

1. Le poids total n'est en général pas modifié chez la plupart des animaux irradiés, puisque nous n'avons trouvé dans notre série que trois animaux atteints d'une obésité manifeste (poids supérieur à 450 g). Par contre, le poids de l'hypophyse a été trouvé notablement abaissé chez six animaux : 3,8, 5,6, 3,8, 3,4, 3,1 et 4,2 mg, contre 8,9, 11, 9,2, 8,6, 8,9 et 9 chez les témoins correspondants. Pour tous les autres animaux, il a été trouvé dans la zone normale.

Le poids de la thyroïde est diminué dans quatre cas seulement : 8,6, 9,0, 11 et 7,8 mg contre 18,2, 15,8, 22 et 16,8 mg chez les témoins correspondants. Tous les autres animaux présentaient des poids normaux pour cette glande. Le poids des surrénales a été normal chez tous les animaux. Enfin, en ce qui concerne les testicules, chez deux animaux seulement une diminution de poids a été rencontrée : 1,75 et 1,52 g au lieu de 3,3 et 3,5 g chez les contrôles.

2. En ce qui concerne le métabolisme thyroïdien, le *stockage de l'iode 131* à 48 h a toujours été trouvé dans la zone normale, 6 à 10,50 %, sauf chez les animaux pour lesquels nous avons rencontré une diminution du poids des thyroïdes et relevé 1,70, 1,21, 1,22 et 0,97 %. Nous avons par ailleurs eu l'occasion d'examiner ces stockages isolément sur une importante série d'animaux (50), irradiés dans les mêmes conditions et nous n'avons pas noté d'écart significatif par comparaison aux témoins.

Le pourcentage des acides aminés intrathyroïdiens a été trouvé semblable chez les témoins et les animaux irradiés (88 à 95 %) de l'iode thyroïdien total.

Par contre, la concentration intrathyroïdienne des thyronines (T_4 : thyroxine et T_3 : triiodothyronine) est diminuée de façon significative chez 26 animaux sur 30, les valeurs obtenues chez les animaux irradiés étant comprises entre la moitié et le quart de celles trouvées chez les témoins. 48 h après l'injection d'iode 131 les pourcentages de thyronines (exprimés par rapport à la quantité totale d'acides aminés iodés contenus dans la glande sont compris entre 11,80 et 16,05 % chez les témoins et entre 2,70 et 7,1 % chez les irradiés). Aucune variation significative n'est rencontrée dans les pourcentages de mono et diiodotyrosine.

L'iode protéidique plasmatique est abaissé de façon inconstante chez ces animaux; par contre, le rapport H/P déterminé à 48 h est chez presque tous les animaux irradiés (26 sur 30), intermédiaire (0,30-0,46) entre les valeurs normales (0,12-0,25) des témoins et celles qu'on obtient dans les mêmes conditions chez les animaux hypophysectomisés chirurgicalement (0,60-0,75).

Ces déterminations indiquent que l'abaissement constaté de la concentration des thyronines intrathyroïdiennes chez les animaux irradiés au

niveau de l'hypothalamus, n'est pas provoqué par une accélération du métabolisme intrathyroïdien, aboutissant à une sécrétion et à une excrétion accélérée de thyroxine et de triiodothyronine, mais bien à un déficit dans le taux de synthèse de ces substances.

L'action hypothalamique semble s'exercer vraisemblablement en un point particulier de chaîne de synthèse : lors du couplage des deux molécules de tyrosine, qui donnent naissance aux hormones.

Des conclusions analogues, concernant ce déficit thyroïdien, ont été proposées par différents auteurs, utilisant des méthodes indirectes d'investigation du métabolisme thyroïdien. [Stockage thyroïdien de l'iode 131, rapport T/S, détermination de la période biologique de l'iode 131, pente de la courbe de stockage thyroïdien *in vivo* après 72 h, détermination du PBI, du H/P chez des animaux porteurs de lésions stéréotaxiques dans l'hypothalamus antérieur ⁽⁷⁾ à ⁽¹⁵⁾.]

L'interprétation habituellement donnée par la plupart de ces chercheurs est que la lésion hypothalamique antérieure entraîne une diminution du taux de la thyrotrophine circulante. Nos expériences confirment cette conception.

(*) Séance du 21 septembre 1959.

(1) Cyclotron dit de « 184 inches » de l'Université de Berkeley, U. S. A.

(2) C. A. TOBIAS, D. C. VAN DYKE, M. E. SIMPSON, H. O. ANGER, R. L. HUFF et A. A. KONEFF, *J. Roent. Rad. Therapy Nucl. Med.*, 72, 1954, p. 1.

(3) M. A. GREER et H. L. ERWIN, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 665.

(4) P. BLANQUET, G. MEYNIEL, J. MOUNIER et C. A. TOBIAS, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 419.

(5) G. MEYNIEL, P. BLANQUET, J. MOUNIER et M. ESTIBOTTE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 369.

(6) F. JOLIOT, R. COURRIER, A. HOREAU et P. SUE, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 769.

(7) M. A. GREER, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, 77, 1951, p. 603; *J. Clin. Endocrin. Med.*, 12, 1952, p. 1259; *Endocrinol.*, 57, 1955, p. 755.

(8) M. A. GREER et H. ERWIN, *J. Clin. Invest.*, 33, 1954, p. 938.

(9) E. M. BOGDANOVE et N. S. HALMI, *Endocrinol.*, 53, 1953, p. 274; *Endocrinol.*, 60, 1957, p. 689.

(10) E. M. BOGDANOVE, B. N. SPIRTOS et N. S. HALMI, *Endocrinol.*, 57, 1955, p. 302.

(11) S. A. D'ANGELO et R. E. TRAUM, *Endocrinol.*, 59, 1956, p. 593.

(12) R. COURRIER, F. MOREL et A. COLONGE, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 333.

(13) W. FLORSHEIM, *Endocrinol.*, 62, 1958, p. 783.

(14) E. M. BOGDANOVE et S. A. D'ANGELO, *Endocrinol.*, 64, 1959, p. 53.

(15) T. YAMADA et M. A. GREER, *Endocrinol.*, 64, 1959, p. 559.

(Laboratoire de Physique, Faculté de Médecine, Bordeaux.)

BIOCHIMIE. — *Un nouveau constituant odorant du venin acide de Fourmis.*

Note (*) de M. **ROBERT STUMPER**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Au sujet de la fonction venimeuse des Fourmis, on doit distinguer :

1° le groupe numériquement et toxicologiquement le plus important des *Ponérides* et des *Myrmicides*, munis d'un aiguillon et représentant environ 63 % des espèces connues; la nature chimique de leur venin, souvent très actif, demeure inconnue;

2° le groupe des *Formicides*, environ 26 % de la faune myrmicéenne, dépourvus d'aiguillon mais disposant d'une glande vénéfique bien développée; la partie biologiquement active de leur venin serait constituée par l'acide formique;

3° le groupe des *Dolichodérides*, environ 5 %, à aiguillon atrophié, mais à glandes anales volumineuses, dont les sécrétions, parfois à odeur prononcée, constituent une arme chimique efficace. Les sécrétions de ce groupe ont fait depuis 1948 l'objet d'importantes recherches. M. Pavan (¹) et ses collaborateurs ont commencé par isoler et identifier une substance fortement insecticide dans le venin de la Fourmi d'Argentine (*Iridomyrmex humilis*). Il s'agit d'une substance chimique d'un type nouveau, appelée iridomyrmécine, reconnue comme une lactone terpénique bicyclique.

Entre 1953 et 1957 Cavill, Ford et Locksley ont isolé dans le venin de quelques espèces australiennes d'*Iridomyrmex* la méthylhepténone, fortement odorante, l'iridodial (dialdéhyde) et l'isoiridomyrmécine. Entre temps, l'école de M. Pavan a identifié dans le venin de *Tapinoma nigerrimum* : la méthylhepténone (dont la présence dans *Tapinoma erratum* avait déjà été soupçonnée par nous en 1926), la propylisobutylcétone et l'iridodial; ensuite M. Pavan a identifié le principe fortement odorant de *Dendrolasius fuliginosus* comme un dérivé terpénoïde du furane.

Toutes ces nouvelles substances extraites de Dolichodérides jouissent de notables propriétés insecticides. A noter encore que F. Korte, J. Falbe et A. Zschokke (³), de l'Université de Bonn, viennent de réussir la synthèse de l'iridomyrmécine et de quelques-uns de ses dérivés, ce qui dénote bien l'intérêt croissant qu'on attribue maintenant à l'étude des venins de fourmis.

Jusqu'à présent, on avait admis tacitement que le venin des Formicides, à l'étude duquel nous restons attaché depuis 1921 (⁴), est constitué par de l'acide formique pur, en solution aqueuse assez concentrée de 50 %, mais exempte d'autres substances, acides ou autres. Cette assertion trop simpliste doit être rectifiée à la lumière de nos récentes recherches.

Un premier indice que l'acide formique sécrété par nos Fourmis fauves des bois (du groupe *Formica rufa*) renferme un constituant supplémentaire odorant date de la perception, faite en 1955, d'une différence d'odeur d'avec l'acide formique chimiquement pur à 50 %. Ceci fut corroboré par

notre observation en 1956 que le venin acide de ces Fourmis laisse un léger résidu d'évaporation solide à odeur prononcée et caractéristique (résinoïde). Au cours de cet été, nous avons approfondi cet intéressant problème. A cet effet, nous avons prélevé une série d'échantillons pesés de venin éjaculé par la Fourmi acervicole *Formica polyctena* (groupe *F. rufa*) du Luxembourg, soit dans de larges pèse-filtres à couvercles rodés, soit sur des papiers à filtre quantitatifs, enfermés dans des pèse-filtres. Nous avons ainsi recueilli des quantités variables de ce venin, allant de 30 à 1004 mg et représentant en tout approximativement le venin de 2 000 individus. L'examen qualitatif et quantitatif a fourni les renseignements suivants :

L'acide formique à 50 % de *Formica polyctena* renferme une faible proportion de matières minérales se traduisant par un résidu de calcination à 900° de 0,50 %. Les cendres obtenues sont brun foncé, boursoufflées et fondues (présence de fer, calcium et alcalis). En outre, le venin acide laisse un résidu d'évaporation (à l'air et à 100°) de 3,6 à 4,0 % et de nature essentiellement organique. Ce résidu sec se présente comme un léger dépôt blanchâtre, amorphe, granuleux, soluble dans l'eau et dans l'acide formique à 50 %, partiellement soluble dans les solvants organiques (alcool et éther éthyliques, éther de pétrole, xylène). Il exhale une odeur particulière, aromatique, pénétrante et persistante, rappelant celle de *Dendrolasius fuliginosus*, ce qui permet d'attribuer à la nouvelle substance une constitution terpénique. Elle est assez stable, peu volatile, mais altérable, surtout vers 100°, par oxydation. D'après ces résultats, l'acide formique sécrété par les Fourmis des bois renferme au moins deux constituants accessoires, l'un à liaison minérale et l'autre hydrocarboné fortement parfumé. La teneur de ce dernier peut être évaluée à 10-40 µg par individu, soit environ 0,1-0,2 % de leur propre poids.

Bien que nous ne sachions encore rien de précis sur l'origine et le rôle biologique de ce constituant odorant, il est permis d'admettre qu'il est sécrété plutôt par la glande accessoire que par la glande principale à acide formique et qu'il joue au moins un rôle de marquage dans l'établissement des pistes de ces Fourmis. La persistance de son odeur milite en faveur de cette supposition, car l'acide formique est plus volatile et il réagit d'ailleurs chimiquement avec le substrat. Nous rejoignons ainsi les observations récentes de E. O. Wilson ⁽⁵⁾ sur le rôle des glandes accessoires chez *Solenopsis sævis*. Le nouveau constituant serait aussi à ranger parmi les phéromones, désignation nouvelle proposée par P. Karlson et M. Lüscher ⁽⁶⁾ pour les ectohormones, facteurs d'interattraction sociale. D'un autre côté, la nature chimique probable du nouveau constituant le fait sans doute entrer dans la catégorie des insecticides myrmicéens découverte par Pavan et, de cette façon, il contribue à rehausser ou à modifier la toxicité de l'acide formique sécrété par ces Formicides.

La fonction biologique de venin acide de la Fourmi des bois et, par extension des Formicides, revêt maintenant un caractère plus complexe,

inattendu, dû à la présence, même en quantités relativement faibles, d'un constituant supplémentaire fortement odorant, vraisemblablement insecticide et en même temps attractif.

(*) Séance du 21 septembre 1959.

(1) M. PAVAN, *Atti Ier Cong. Naz. Antibiotici*, Milan, 1948, p. 247. Parmi les nombreux Mémoires de M. Pavan, nous ne citons que son dernier aperçu d'ensemble : *Significato chimico e biologico di alcuni veleni di Insetti*, Pavia, p. 1-75.

(2) R. FUSCO, R. TRAVE et A. VERCELLONE, *La Chimica e l'Industria*, 37, 1955, p. 251 et 958.

(3) G. W. H. CAVILL et D. L. FORD, *Chem. and Indust.*, 1953, p. 351; G. W. K. CAVILL, D. L. FORD et H. D. LOCKSLEY, *Austral. J. Chem.*, 9, 1956, p. 288; 10, 1956, p. 352; *Chem. and Indust.*, 1956, p. 465.

(4) A. QUILICO, F. PIOZZI et M. PAVAN, *Ricerca scient.*, 26, 1957, p. 177; *Tetrahydron*, 1, 1957, p. 177 et 186.

(5) F. KORTE, J. FALBE et A. ZSCHOKKE, *Tetrahydron*, 6, 1959, p. 201.

(6) R. STUMPER, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 66 et 413; 176, 1923, p. 330; 233, 1951, p. 1141; 234, 1952, p. 149; 235, 1952, p. 526; 242, 1956, p. 330; *Ann. Sciences Nat.*, 1922, p. 105; *Strasbourg Médical*, 91, 1923, p. 472; *Atomes*, 1950, p. 272; *Naturwissensch.*, 40, 1953, p. 33.

(7) EDW. O. WILSON, *Science*, 129, 1959, p. 643.

(8) P. KARLSON et M. LÜSCHER, *Naturwiss.*, 46, 1959, p. 63.

MICROBIOLOGIE DES SOLS. — *Étude de l'action de la microflore des sols sur un substrat donné : principes et appareillage.* Note (*) de MM. **JACQUES AUGIER**, **RICHARD MOREAU** et **MARCEL JACOB**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous présentons un dispositif simple permettant l'étude qualitative et quantitative de l'action de la microflore des sols sur un substrat quelconque. Pour chaque dilution de terre étudiée, l'appareillage permettra de suivre la disparition du substrat, l'apparition de métabolites particuliers, le dégagement de CO_2 .

Il a été démontré récemment [J. Augier ⁽¹⁾], que le taux de croissance des espèces microbiennes des sols était d'autant plus petit que chacune d'elles était représenté par un plus grand nombre d'individus. Il semble donc important de connaître la variation de ce taux de croissance en fonction du nombre de microorganismes de chaque espèce pour arriver à une bonne compréhension du mécanisme de l'équilibre biologique des sols. L'un de nous [J. Augier ⁽²⁾] a déjà proposé une méthode générale dont le principe est simple : Il s'agit d'ensemencer des dilutions-suspensions de terre (seul moyen de calculer le nombre des microorganismes présents) dans un milieu déterminé et de chercher le début et la fin de la phase exponentielle de croissance de la culture. Le début sera mis en évidence en recherchant une modification chimique du milieu de culture qui soit très précocément décelable (par exemple l'apparition de nitrites ou d'ammoniaque libre), la fin par la forte diminution ou la disparition du substrat.

Plus le temps écoulé entre le début et la fin de la croissance est long, plus le taux de croissance est petit. On détermine ce temps pour chaque dilution et l'on peut préciser alors comment le taux de croissance varie pour chacune d'entre elles. Les résultats sont traduisibles graphiquement et la courbe obtenue est nommée *différentielle*.

Afin de pouvoir étudier convenablement les tests permettant de déterminer le début et la fin de la croissance des cultures, cela pour chaque dilution, nous utilisons un appareillage simple qui nous permet de suivre l'évolution de la composition du milieu en fonction du temps et de la croissance des bactéries. La figure 1 représente cet ensemble qui est composé de flacons de culture de 1 l environ, bouchés au caoutchouc. Il a été prévu un flacon par dilution. Nous utilisons généralement huit flacons de culture ainsi qu'un témoin. Chaque fiole possède trois tubulures : une arrivée et une sortie d'air, un tube droit permettant de procéder stérilement à des prélèvements sur lesquels on pourra doser substrat et métabolites, observer les types de germes, etc. Un petit manomètre surmonte et obture chaque tube à prélèvement. A tout moment on peut ainsi vérifier la pression qui règne dans ce flacon et la régler à l'aide de robinets ou de pinces à lames parallèles placés en amont de l'arrivée l'air. L'alimentation en air des

cultures est réalisée grâce à une petite pompe; à sa sortie l'air est privé de CO_2 par barbotage dans une solution de potasse concentrée, puis de baryte et enfin filtré. Dans chaque flacon le tube d'arrivée plonge dans le milieu et en assure l'aération. A la sortie les gaz barbotent dans des fioles remplies d'eau de baryte pour permettre le dosage du CO_2 dégagé. L'ensemble est logé dans une grande étuve réglée à 28° .

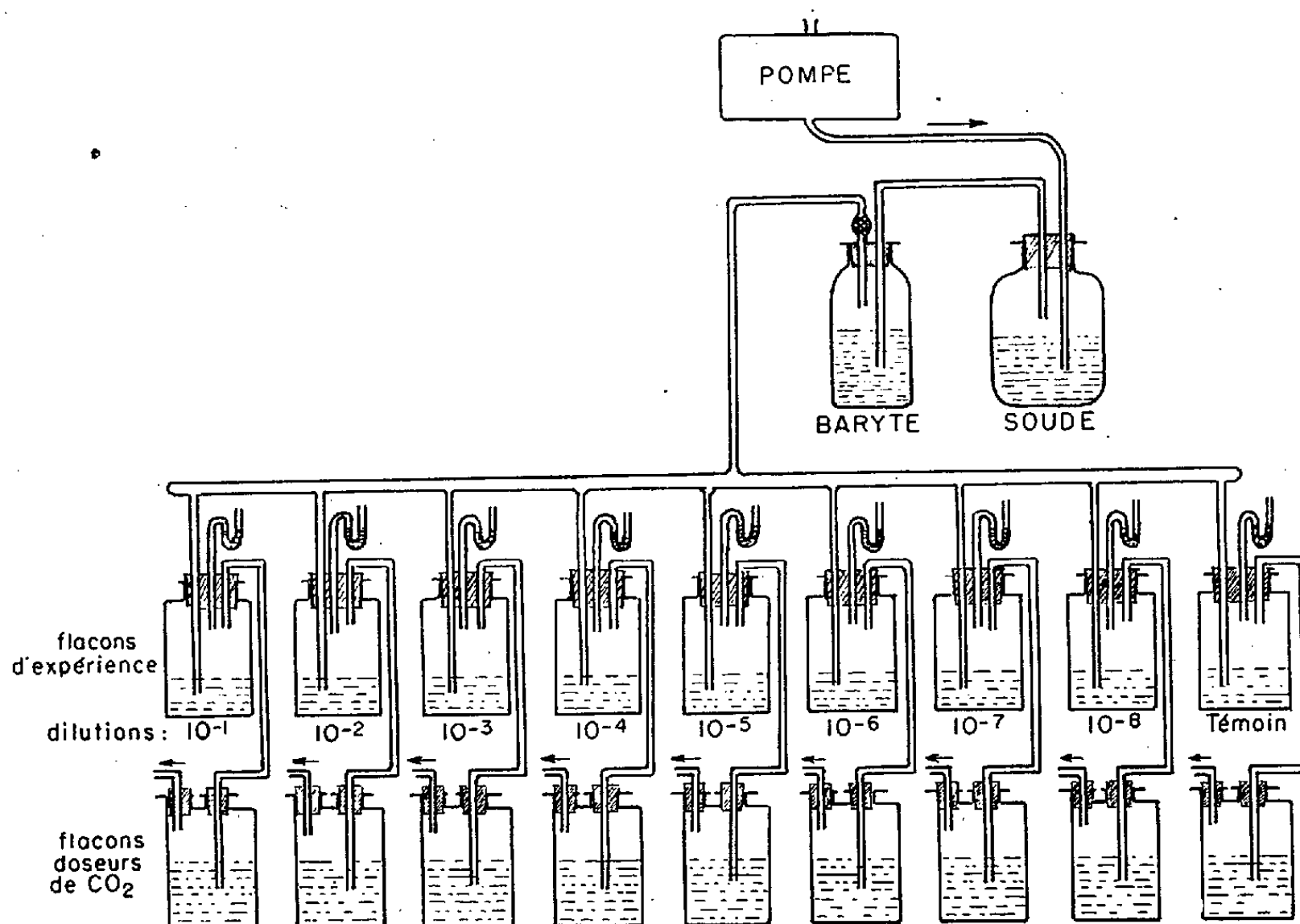


Schéma de principe de l'appareil permettant de suivre l'évolution du milieu de culture contenu dans chaque fiole d'expérience etensemencées chacune par une dilution (10^{-1} à 10^{-8}) de la terre choisie.

L'appareil décrit permet donc, pour chaque dilution, de suivre le dégagement du gaz carbonique, de construire la courbe de disparition du substrat et celle de la source azotée, la courbe d'apparition des divers métabolites. La courbe de croissance des germes est donnée par la première puisque le rapport entre la quantité de substance vivante produite et la quantité de substrat consommé est constant quel que soit le taux de croissance, dans des conditions d'aération et de température invariables [J. Monod ⁽³⁾].

Ce dispositif nous a permis de choisir les tests convenables servant à déterminer le début et la fin de la croissance quand on emploie la méthode dite en « différentielle » [J. Augier ⁽²⁾]. L'expérimentation a porté sur le glucose, l'amidon et la sérine. Les résultats et leur interprétation qui seront publiés en détail prochainement, montrent de plus que l'activité des germes en croissance dans chaque fiole est d'autant plus grande que l'ensemencement a été fait à l'aide d'une dilution plus concentrée de terre.

Les germes très actifs sont donc les moins nombreux puisqu'on ne les trouve plus dans les suspensions très diluées, ces dernières ne renfermant que des germes peu actifs. (Pratiquer des dilutions suspensions de terre est l'artifice qui permet, en effet, d'opérer un classement quantitatif des divers éléments du sol.) Ceci confirme et précise que le taux de croissance des espèces les plus actives *in vitro* est celui appartenant aux espèces représentées dans les sols par le plus petit nombre d'individus [J. Augier ⁽¹⁾].

Cet appareil permet encore, ce qui n'était pas possible dans les expérimentations antérieurement faites [J. Augier ⁽²⁾], de déterminer la composition optimale du milieu de culture puisque à chaque instant on peut analyser sa composition. C'est ainsi qu'on a pu montrer que, dans certains cas, il se produit un phénomène de diauxie au moment où les nitrates cessent d'être utilisés et où les nitrites accumulés dans le milieu servent de source d'azote.

(*) Séance du 21 septembre 1959.

(¹) J. AUGIER, *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 217.

(²) J. AUGIER, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 161 et 637; 91, 1956, p. 369.

(³) J. MONOD, *Recherches sur la croissance des cultures bactériennes*, Hermann et C^{ie}, Paris, 1942.

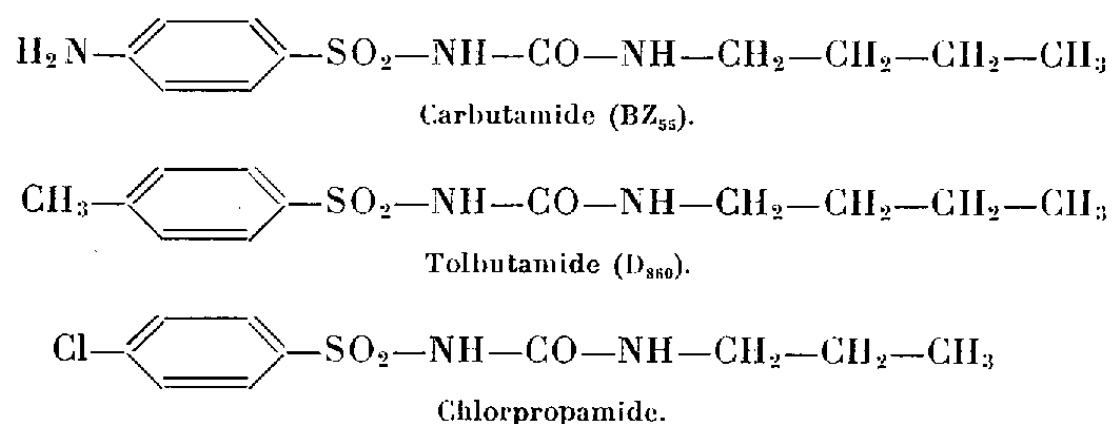
MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Action de la chlorpropamide, sulfamide hypoglycémiant, sur la gestation et le développement fœtal du Rat.* Note de M. **HERBERT TUCHMANN-DUPLESSIS** et M^{me} **LUCETTE MERCIER-PAROT**, présentée par M. Robert Courrier.

La chlorpropamide [1-(*p*-chlorobenzènesulfonyl)-3-propylurée] administré du 1^{er} au 12^e jour de la gestation aux doses quotidiennes de 200 et 300 mg par animal diminue le nombre moyen des petits par portée mais ne provoque aucune malformation fœtale apparente.

Les expériences rapportées ici furent entreprises à la suite des résultats que nous avons obtenus chez la Ratte gestante après administration de différents sulfamides hypoglycémiants ⁽¹⁾, ⁽²⁾. L'un d'eux, l'aminophénurobutane BZ₃₃ désigné aussi par carbutamide, doué d'une grande activité hypoglycémiant, s'est avéré particulièrement nocif. Selon les conditions expérimentales réalisées nous avons observé 20 à 40 % de malformations fœtales graves. La découverte de l'action tératogène inattendue du BZ₃₃ a conduit à en rechercher le déterminisme. Nous avons été ainsi amenés à étendre notre expérimentation à d'autres sulfamides hypoglycémiants et à évaluer le danger éventuel de cette thérapeutique antidiabétique si efficace en clinique humaine.

Le choix de la chlorpropamide [1-(*p*-chlorobenzènesulfonyl)-3-propylurée] nous a été suggéré par le Professeur Loubatières ⁽³⁾ qui en a fait une étude pharmacodynamique détaillée.

Ce sulfamide hypoglycémiant qui a été découvert par Mac Lamore et coll. ⁽⁴⁾ se rapproche par sa structure de deux autres sulfamides hypoglycémiants, la carbutamide (BZ₃₃) et la tolbutamide (D₈₆₀) qui se sont avérés lors de nos observations tous deux tératogènes.



La chlorpropamide diffère essentiellement de la tolbutamide par la substitution du groupement méthyl par du chlore en position para. Cette modification de la molécule confère à la chlorpropamide un effet hypoglycémiant très prolongé. Ce sulfamide n'a pas de pouvoir bactéricide et s'avère relativement peu toxique. Son pouvoir hypoglycémiant se manifeste pour des doses de 25 mg/kg chez le Chien et de 10 mg/kg chez le Singe et l'Homme.

Bien que le pouvoir hypoglycémiant de la chlorpropamide paraisse plus puissant que celui des sulfamides que nous avons précédemment essayés, nous avons néanmoins adopté la même technique expérimentale et employé les mêmes doses que pour la carbutamide et la tolbutamide.

Des rattes Wistar, primipares, d'un poids moyen de 180 à 200 g dont la régularité du cycle œstral avait été préalablement établie, ont été maintenues à une température constante de 20°. L'alimentation comportait des biscuits du commerce supplémentés de viande, de blé et de verdure.

L'évolution de la gestation a été suivie par des frottis vaginaux quotidiens et des pesées régulières. La découverte des spermatozoïdes dans le frottis est considérée comme le premier jour de la gestation. La chlorpropamide a été dans une première expérience additionnée à la nourriture à raison de 200 mg par jour et par animal, celà du 1^{er} au 12^e jour de la gestation. Dans une deuxième série d'expériences la chlorpropamide a été donnée individuellement au moyen d'une sonde gastrique, soit à la dose quotidienne de 200 mg, soit à la dose de 300 mg. Pour ces deux groupes le traitement fut également poursuivi du 1^{er} au 12^e jour de la gestation. Le traitement par sonde gastrique a été institué pour éviter l'anorexie qui s'était manifestée lors de la première expérience. Les animaux ont été sacrifiés entre le 16^e et le 20^e jour de la gestation.

Malgré les doses élevées, le traitement est relativement bien supporté et aucun animal n'est mort. Toutefois les rats du premier groupe recevant la chlorpropamide dans la nourriture ont présenté un amaigrissement de 40 %. Comme l'indique notre tableau qui résume les résultats, 40 % de ces rattes ont avorté entre le 8^e et le 10^e jour et 38 % des fœtus étaient morts. Cependant sur les 38 fœtus vivants aucun n'a présenté de malformations apparentes.

Doses.	Nombre de rattes.	Nombre d'avorte- ments.	Nombre de fœtus		Nombre de fœtus présentant des mal- formations apparentes.
			vivants.	morts.	
Témoins	12	0	108	0	0
200 mg dans nourriture	10	4	38	24	0
200 mg par sonde	25	0	188	25	0
300 » 	15	2	96	12	0

Ce résultat montre que la chlorpropamide perturbe la gestation. Néanmoins en raison de l'amaigrissement inhabituel de ces rattes, on pouvait se demander si les effets constatés étaient directement produits par ce sulfamide ou s'ils n'étaient pas consécutifs à l'anorexie.

La deuxième expérience au cours de laquelle les mêmes doses de chlorpropamide furent administrées par sonde gastrique, permet de répondre à cette question. Dans ces conditions, en effet, l'amaigrissement des mères ne dépasse pas 15 % et aucune n'avorta. Le développement fœtal a été

aussi beaucoup moins perturbé que précédemment puisque 89 % des fœtus sont vivants et aucun ne présente de malformations macroscopiquement visibles.

Les résultats de ces deux expériences suggèrent que la chlorpropamide n'a pas d'action tératogène du moins lorsqu'elle est administrée aux doses qui s'étaient avérées néfastes chez les rattes traitées par le BZ₅₅ et le D₈₀₀.

Il nous a paru néanmoins utile de compléter l'expérience avec des doses quotidiennes de 300 mg en vue de vérifier si l'activité tératogène de la chlorpropamide se manifesterait seulement à des concentrations plus élevées.

A juger par les réactions observées chez 15 rattes ainsi traitées, on constate que l'augmentation des doses accentue l'amaigrissement, réduit le nombre des fœtus vivants mais ne détermine aucune malformation fœtale. Ainsi, même avec des doses environ 150 fois plus élevées que celles utilisées en clinique humaine, la chlorpropamide ne manifeste pas d'activité tératogène, chez le Rat.

Les expériences réalisées avec la chlorpropamide, qui font partie d'un ensemble de recherches sur les relations entre les variations du métabolisme glucidique et l'évolution de la gestation, apportent un nouvel élément dans la recherche du déterminisme de l'activité tératogène du BZ₅₅. Elles suggèrent que la nocivité de ce sulfamide n'est pas directement liée à son action hypoglycémiant puisque la chlorpropamide dont le pouvoir hypoglycémiant est plus prolongé que celui du BZ₅₅ ne provoque aucune malformation apparente.

(¹) H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 156.

(²) H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 65.

(³) A. LOUBATIÈRES, *Ann. New York Acad. Sc.*, 74, 1959, p. 413.

(⁴) W. M. Mc LAMORE, G. M. FANELLI, S. Y. P'AN et G. D. LAUBACH, *Ann. New York Acad. Sc.*, 74, 1959, p. 443.

(Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine, Paris.)

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.